



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

João Pedro Morais Fernandes

Otimização do tratamento prévio das fibras de cupro

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Química Têxtil

Trabalho efetuado sob orientação do **Professor Doutor Jorge
Gomes Santos**

Outubro 2019



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

João Pedro Morais Fernandes

Otimização do tratamento prévio das fibras de cupro

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Química Têxtil

Trabalho efetuado sob orientação do **Professor Doutor Jorge
Gomes Santos**

Outubro 2019

Declaração

Nome: João Pedro Morais Fernandes

Telefone: +351910709980

Endereço eletrónico: pg36047@uminho.pt

Número do bilhete de identidade: 14607090 9 ZY4

Título da dissertação: Otimização do tratamento prévio das fibras de cupro

Orientador: Professor Jorge Gomes Santos

Ano de conclusão: 2019

Designação do Mestrado: Mestrado em Química Têxtil- Departamento de Engenharia Têxtil

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO DESCRITA DO INTERESSADO QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho ___/___/____

Assinatura: _____

(João Pedro Morais Fernandes)

Agradecimentos

A realização deste trabalho é uma etapa muito importante na minha vida, onde foi muito apoiado por algumas pessoas.

Queria agradecer primariamente ao meu orientador Professor Doutor Jorge Gomes Santos por toda a ajuda, disponibilidade, paciência, constante incentivo que demonstrou durante o período de realização desta dissertação.

Ao Engenheiro Hernâni Gouveia, o meu agradecimento por me ter acolhido, e pela sua disponibilidade.

Ao engenheiro Hélder Rodrigues por toda ajuda e disponibilidade que demonstrou durante a realização desta dissertação.

Quero também agradecer à técnica de laboratório Anabela Pereira, à técnica Ângela Silva e ao Engenheiro Joaquim Jorge, por toda a ajuda e disponibilidade fornecida no manuseamento de diferentes aparelhos e materiais.

Por fim, gostaria de agradecer à minha família e à minha namorada, por todo o apoio, força e motivação durante todo este percurso. Gostaria também de agradecer por terem sempre acreditado em mim, e me terem dado forças para continuar.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

Com a realização do presente trabalho pretendeu-se otimizar o processo de tratamento prévio das fibras de cupro. A fim de cumprir este propósito foram testadas, várias condições de tratamento avaliando as propriedades do material após a realização de cada ensaio, em especial no que concerne à resistência à rutura, perda de peso, coeficiente de atrito, cair e grau de fibrilação produzido.

A fibrilação das malhas de cupro é realizada com o objetivo de melhorar o toque do material, sendo um processo de tratamento realizado em condições fortemente alcalinas utilizando concentrações de soda cáustica muito altas, que originam um desgaste elevado das máquinas, razões pelas quais se torna importante definir as condições mais vantajosas para realizar o processo.

Na primeira parte do projeto foram testadas diferentes concentrações de NaOH (30-90 ml/L) a diferentes temperaturas (80-120 °C) em processos com a duração de 6 horas. Foram adicionadas 20 esferas metálicas às soluções de tratamento para aumentar o efeito abrasivo sobre o material. Os resultados obtidos no decorrer desta etapa permitiram concluir que a resistência à tração, o coeficiente de atrito e o fator “drapé” diminuem com o aumento da temperatura do tratamento e com o aumento da concentração de NaOH, acontecendo o oposto em relação à perda de peso. Com base nos resultados obtidos foi ainda possível construir modelos de regressão linear múltipla que estabelecem a relação entre estes parâmetros.

Verificou-se, no entanto, que as amostras tratadas nestas condições não apresentavam fibrilação visível. Assim, na tentativa de promover uma fibrilação mais intensa realizou-se um novo conjunto de ensaios a uma razão de banho de 1:100, tendo-se, no entanto, verificado que as amostras tratadas a 100 °C nestas condições apresentavam após o tratamento uma acentuada degradação.

Face a estes resultados, desenvolveram-se um novo conjunto de ensaios para avaliar se a degradação do substrato se devia ao aumento da ação abrasiva exercida sobre o material ou o aumento da razão de banho, tendo-se comprovado ser este último fator, o responsável pelo significativo aumento do grau de degradação do substrato. No decurso desta etapa do trabalho foi ainda possível concluir que o tratamento realizado a uma razão de banho 1:50 promovia um grau de fibrilação aceitável sem, contudo, degradar em demasia o substrato.

Perante estes resultados decidiu-se realizar um novo conjunto de ensaios com uma razão de banho 1:50, realizando tratamentos a diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de NaOH.

Os resultados obtidos permitiram concluir que o grau de fibrilação aumenta com a temperatura e com a concentração de NaOH utilizada no tratamento, tendo sido também neste caso possível desenvolver um modelo de regressão múltipla que estabelece a relação entre estes fatores, o qual indicia que o aumento da concentração de NaOH exerce um efeito mais intenso no processo de fibrilação do que o aumento da temperatura.

No decorrer deste estudo foi ainda possível comprovar que o aumento da temperatura favorece o aumento da velocidade de fibrilação facto que poderá permitir reduzir os tempos de processamento que são habitualmente bastante longos, podendo mesmo chegar as 6 horas de tratamento.

Abstract

The present work aimed to optimize the pre-treatment process of cupro fibers. In order to fulfill this purpose, several treatment conditions were tested by evaluating the properties of the material after each test, especially with regard to tear strength, weight loss, friction coefficient, drapé and degree of fibrillation produced.

Fibrillation of cupro fibers is performed to improve material touch, being performed under strongly alkaline conditions using very high concentrations of caustic soda that cause high machine wear.

In the first part of the project different concentrations of NaOH (30-90 mL/L) were tested at different temperatures (80-120 ° C) in processes lasting 6 hours. Twenty metal spheres were added to the treatment solutions to increase the abrasive effect on the material. The results obtained during this stage allowed us to conclude that the tensile strength, the coefficient of friction and the "drapé" factor decrease with the increase of the treatment temperature and with the increase of the NaOH concentration. The opposite happens in relation to the loss of Weight. Based on the obtained results it was also possible to build multiple linear regression models that establish the relationship between these parameters.

However, samples treated under these conditions were found not to have visible fibrillation. Thus, in an attempt to promote more intense fibrillation, a new set of tests was performed at a 1: 100 liquor ratio. However, it was found that the samples treated at 100 °C under these conditions show a visible degradation.

In view of these results, a new set of tests was developed to evaluate if the degradation of the substrate was due to the increase of the abrasive action on the material or the increase of the liquor ratio, proved to be this last factor responsible for the significant increase in the degree of substrate degradation. During this stage of the work it was further concluded that treatment at a 1:50 liquor ratio promoted an acceptable degree of fibrillation without, however, degrading the substrate excessively.

Given these results it was decided to perform a new set of tests with a 1:50 liquor ratio, performing treatments at different temperatures and with different concentrations of NaOH. The results allowed us to conclude that the degree of fibrillation increases with the temperature and the NaOH concentration used in the treatment. In this case it was also possible to develop a multiple regression model that establishes the relationship between these factors, which indicates that the increase NaOH concentration has a more intense effect on the fibrillation process than the increase in temperature.

In the course of this study, it was also possible to prove that the increase in temperature increases the fibrillation speed, which may reduce the processing times that are usually quite long and may even reach 6 hours of treatment.

Índice

| | |
|---|------|
| Índice de figuras..... | ix |
| Índice de tabelas | xi |
| Lista de Abreviaturas e siglas..... | xiii |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Justificação do trabalho..... | 1 |
| 1.2 Objetivos..... | 1 |
| 1.3 Metodologia de Investigação | 1 |
| 1.4 Estrutura da dissertação..... | 2 |
| 2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO | 3 |
| 2.1 Fibras têxteis..... | 3 |
| 2.2 Classificação das fibras têxteis..... | 3 |
| 2.3 Características das fibras têxteis..... | 4 |
| 2.4 Fibras Celulósicas | 5 |
| 2.4.1 Celulose | 5 |
| 2.4.2 Fibras Celulósicas Regeneradas..... | 7 |
| 2.4.3 Cupro..... | 8 |
| 2.4.3.1 Produção das fibras de Cupro | 8 |
| 2.4.3.2 Propriedades das fibras de cupro | 11 |
| 2.4.3.3 Tratamento prévio das fibras de cupro | 14 |
| 2.4.3.4 Fibrilação..... | 14 |
| 2.4.3.5 Tingimento das fibras de cupro | 16 |
| 3 Desenvolvimento Experimental..... | 18 |
| 3.1 Caracterização básica da malha de cupro..... | 18 |
| 3.1.1 Debuxo da malha | 18 |
| 3.1.2 Massa por unidade de superfície..... | 19 |
| 3.1.3 Determinação da espessura do substrato..... | 20 |
| 3.2 Materiais..... | 20 |
| 3.3 Reagentes..... | 21 |
| 3.4 Métodos Experimentais | 21 |
| 3.4.1 Fibrilação da malha de cupro..... | 21 |
| 3.4.2 Determinação da perda de peso | 23 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.4.3 | Avaliação da resistência à tração | 23 |
| 3.4.4 | Avaliação do Cair do Material ("Drapé") | 24 |
| 3.4.5 | Determinação do coeficiente de atrito utilizando o equipamento Frictorq..... | 25 |
| 3.4.6 | Avaliação do índice de fibrilação..... | 27 |
| 4 | Análise e discussão de resultados | 28 |
| 4.1 | Definição das condições de realização dos ensaios experimentais. | 28 |
| 4.2 | Avaliação do impacto das condições de tratamento nas propriedades dos materiais | 28 |
| 4.2.1.1 | Perda de peso | 29 |
| 4.2.1.2 | Resistência á tração na direção das colunas..... | 34 |
| 4.2.1.3 | Resistência á tração na direção das fileiras | 39 |
| 4.2.1.4 | Coeficiente de atrito | 44 |
| 4.2.1.5 | Cair do material ("Drapé") | 49 |
| 4.2.2 | Fibrilação | 51 |
| 4.2.3 | Cinética do grau de fibrilação..... | 60 |
| 5 | Conclusão | 66 |
| | Referências bibliográficas | 68 |
| | Anexo 1- Ficha Técnica do ácido <i>Kemic Buffer Sab</i> | 70 |
| | Anexo 2- Ficha técnica do anti-espuma <i>Sera Foam M-EO</i> | 71 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Classificação das fibras têxteis (Sinclair, 2015)..... | 3 |
| Figura 2: Estrutura química da celulose (Mather & Wardman, 2015). | 6 |
| Figura 3: Estruturas da celulose tipo I e celulose tipo II (Kontturi, et al., 2006). | 6 |
| Figura 4: A- Flores de algodão; B- Sementes de algodão; C- Linter de algodão (Corporation, Asahi Kasei, 2016)..... | 8 |
| Figura 5: Reação da celulose com o di-hidroxido de tetramino cobre (Klemm, et al., 2005)..... | 10 |
| Figura 6: Processo de extrusão por via húmida (Brito Júnior, et al., 2013). | 11 |
| Figura 7: SEM das fibras de cupro (Ruan, et al., 2006). | 12 |
| Figura 8: Potencial Eletrostático carregado por fricção com um tecido de algodão (Corporation, Asahi Kasei, 2016). | 13 |
| Figura 9: Tecido de cupro carbonizado um mês e dois meses depois de soterrado à temperatura de 35°C e 80% de humidade relativa (Corporation, Asahi Kasei, 2016)..... | 13 |
| Figura 10: Fibrilação de uma malha de cupro | 15 |
| Figura 11: Mecanismo da fibrilação do cupro (Periyasany & Khanum, 2011)..... | 15 |
| Figura 12: Curvas de esgotamento de um corante reativo quando aplicado no tingimento do cupro, viscose e algodão (Corporation, Asahi Kasei, 2016). | 17 |
| Figura 13: Malha de cupro utilizada no âmbito do presente estudo e respetivo modulo de repetição .. | 19 |
| Figura 14: Diapositivo de corte das amostras utilizadas na avaliação da massa por unidade de superfície | 19 |
| Figura 15: Instrumento de medição da espessura de substratos têxteis (Mitutoyo Modelo 2046F). | 20 |
| Figura 16: Câmara climática..... | 22 |
| Figura 17: Máquina de tingir ahiba IR | 22 |
| Figura 18: Materiais usados para aumentar a abrasão da superfície do substrato; A-Seixos de pedras pequenos; B-Pedras-pomes; C-Esferas Metálicas | 23 |
| Figura 19: Dinamómetro uniaxial da marca Hounsfield. | 24 |
| Figura 20: Drapiómetro Sodemat..... | 25 |
| Figura 21: Aparelho FRICTORQ e o respetivo sistema de coleta de dados | 26 |
| Figura 22: Sensor de contacto do aparelho FRICTORQ. | 26 |
| Figura 23: Microscópio de campo claro equipado com uma máquina fotográfica de alta definição Leica MC170 HD..... | 27 |

| | |
|--|----|
| Figura 24: Boxplot dos valores obtidos da perda de peso | 29 |
| Figura 25: Histograma dos resíduos da perda de peso | 33 |
| Figura 26: Boxplot dos valores obtidos na avaliação da resistência à tração na direção das colunas..... | 34 |
| Figura 27: Histograma dos resíduos do modelo de regressão múltipla na resistência à tração da direção das colunas= f (temperatura, concentração de NaOH)..... | 39 |
| Figura 28: Boxplot dos valores obtidos na avaliação da resistência à tração na direção das fileiras..... | 40 |
| Figura 29: Histograma dos resíduos do modelo de correlação múltipla resistência á tração da direção das fileiras= f (Temperatura, concentração de NaOH)..... | 44 |
| Figura 30: Boxplot dos valores obtidos na avaliação do coeficiente de atrito..... | 45 |
| Figura 31: Histograma dos resíduos do modelo de correlação múltipla coeficiente de atrito= f (temperatura, concentração de NaOH)..... | 49 |
| Figura 32: Resultados obtidos do “Drapé” vs temperatura (°C) e concentração de NaOH (ml/L) | 50 |
| Figura 33: Amostra tratada com 90 ml/L de NaOH a 100 °C razão de banho 1:100 e 1:10 | 52 |
| Figura 34: Amostra tratada com 60ml/L de NaOH a 100 °C razão de banho 1:100 e 1:10 | 53 |
| Figura 35: Amostra tratada com 40ml/L de NaOH a 100 °C razão de banho 1:100 e 1:10 | 53 |
| Figura 36: Percentagem de perda de peso vs razão de banho | 54 |
| Figura 37: Boxplot dos valores obtidos na variação do índice de fibrilação. | 56 |
| Figura 38: Histograma dos resíduos modelo de regressão múltipla índice de fibrilação= f (temperatura,concentração de NaOH)..... | 60 |
| Figura 39: Boxplot dos valores obtidos na avaliação da cinética do índice de fibrilação | 61 |
| Figura 40: Cinética do índice de fibrilação..... | 62 |
| Figura 41: Teste de Tukey – Índice de fibrilação vs Tempo de tratamento..... | 63 |
| Figura 42: Teste de Tukey – Índice de fibrilação vs Tempo de tratamento..... | 65 |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Propriedades de diferentes fibras têxteis de origem celulósica (Lewin, 2007)..... | 12 |
| Tabela 2: Condições de tratamento dos ensaios realizados para a avaliação do impacto produzido sobre as propriedades dos materiais | 28 |
| Tabela 3: Resultados obtidos na análise da variância da perda de peso com dois fatores (Temperatura e concentração de NaOH)..... | 30 |
| Tabela 4: Resultados do teste de tukey das diferentes temperaturas da perda de peso | 31 |
| Tabela 5: Resultados do teste de Tukey das diferentes concentrações de NaOH da perda de peso..... | 31 |
| Tabela 6: Parâmetros da regressão linear múltipla – Perda de peso= f (temperatura, concentração).... | 32 |
| Tabela 7: Estatísticas da regressão linear múltipla da perda de peso | 33 |
| Tabela 8: Resultados obtidos na análise da variância da resistência à tração na direção das colunas, com dois fatores (temperatura e concentração de NaOH) | 35 |
| Tabela 9: Resultados do teste de Tukey para a comparação das médias da resistência à tração na direção das colunas obtidas às diferentes temperaturas de tratamento..... | 36 |
| Tabela 10: Resultados do teste de Tukey para a comparação das médias da resistência à tração na direção das colunas obtidas às diferentes concentrações de NaOH testadas..... | 37 |
| Tabela 11: Parâmetros da regressão linear múltipla- Resistência à tração = f (temperatura, concentração). | 38 |
| Tabela 12: Estatísticas da regressão linear múltipla da resistência á tração da direção das colunas ... | 38 |
| Tabela 13: Anova- Análise da variância da resistência à tração (fileiras) com 2 fatores (Temperatura e concentração de NaOH)..... | 41 |
| Tabela 14: Teste de Tukey- Resistência à tração (fileiras) vs Temperatura de tratamento | 41 |
| Tabela 15: Teste de Tukey- Resistência à tração (fileiras) vs concentração de NaOH..... | 42 |
| Tabela 16: Regressão linear múltipla- Resistência à tração (fileiras)= f (temperatura, concentração de NaOH)..... | 43 |
| Tabela 17: Estatísticas da regressão linear múltipla resistência à tração na direção das fileiras= f (temperatura, concentração de NaOH)..... | 43 |
| Tabela 18: Anova- Análise da variância do coeficiente de atrito com 2 fatoras (Temperatura e concentração de NaOH)..... | 45 |
| Tabela 19: Teste de Tukey- Coeficiente de atrito vs Temperatura de tratamento..... | 46 |
| Tabela 20: Teste de Tukey- Coeficiente de atrito vs Concentração de NaOH..... | 47 |
| Tabela 21: Regressão linear múltipla- Coeficiente de atrito= f (Temperatura, concentração de NaOH) . | 48 |

| | |
|---|----|
| Tabela 22: Estatísticas da regressão linear múltipla coeficiente de atrito= f (temperatura, concentração de NaOH) | 48 |
| Tabela 23: Resultados obtidos na determinação do “drapé” | 50 |
| Tabela 24: Condições utilizadas nos ensaios destinados a promover uma fibrilação mais intensa do material..... | 51 |
| Tabela 25: Condições utilizadas na avaliação da influência da razão de banho na degradação do material..... | 54 |
| Tabela 26: Ensaios realizados para avaliar a influência da temperatura e da concentração de NaOH no índice de fibrilação. | 55 |
| Tabela 27: Anova-Análise da variância do índice de fibrilação com 2 fatores (Temperatura e concentração de NaOH)..... | 57 |
| Tabela 28: Teste de Tukey- Índice de fibrilação vs Temperatura de tratamento | 57 |
| Tabela 29: Teste de Tukey – Índice de fibrilação vs Concentração de NaOH | 58 |
| Tabela 30: Regressão linear multipla- Índice de fibrilação= f (Temperatura, concentração de NaOH) | 59 |
| Tabela 31: Estatísticas da regressão linear múltipla do índice de fibrilação (razão de banho 1:50). | 59 |
| Tabela 32: Condições usadas para o tratamento a 80 e 100 °C a diferentes tempos de tratamento.. | 61 |
| Tabela 33: Anova-Análise da variância do índice de fibrilação com 1 fator (Tempo de tratamento)..... | 63 |
| Tabela 34: Anova-Análise da variância do índice de fibrilação com 1 fator (Tempo de tratamento)..... | 64 |

Lista de Abreviaturas e siglas

GL- Graus de liberdade

Dif - Diferença

EPM - Erro padrão da média

Prob -Probabilidade

LIC - Limite inferior de confiança

LSC - Limite superior de confiança

Sig - Significância

SEM - Microscópio eletrônico de varrimento

MEIC - Margem de erro do intervalo de confiança

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificação do trabalho

O tratamento prévio do cupro destinado a promover a fibrilação das fibras é um processo demorado, com elevado custo e realizado na presença de elevadas concentrações de NaOH, situação que potencia o desgaste das máquinas nas quais se desenvolvem este tipo de processos. Sendo este um tratamento frequentemente realizado seria importante otimizar este tipo de processo, dados os problemas anteriormente citados.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta dissertação de mestrado consistiu na otimização do processo de tratamento prévio das fibras de cupro, podendo as tarefas desenvolvidas resumir-se da seguinte forma:

- Identificação e caracterização dos processos/reagentes atualmente utilizados no tratamento prévio das fibras de cupro.
- Identificação das principais vantagens e desvantagens associadas aos procedimentos habitualmente utilizados.
- Identificação de reagentes e processos alternativos, capazes de colmatar as principais desvantagens dos processos atualmente utilizados.
- Desenvolvimento, implementação e otimização de novos processos de tratamento prévio.
- Avaliação das implicações das alterações realizadas na qualidade do produto final.

1.3 Metodologia de Investigação

A metodologia de investigação utilizada na elaboração deste projeto baseou-se no princípio da investigação-ação. O objetivo da investigação-ação consiste em lidar com um problema concreto localizado numa situação imediata, possibilitando um trabalho contínuo em que os participantes observam, pesquisam e focalizam em aspetos a resolver e melhorar.

Numa primeira etapa foi feita a planificação do projeto, sendo definidos os objetivos e escolhida a metodologia de investigação a utilizar. Na segunda etapa foi adotada uma metodologia

qualitativa, a análise de conteúdo, procedendo-se a uma revisão bibliográfica para recolha de toda a informação já disponível sobre o tema. Nesta etapa foram também estudados e aprofundados alguns conceitos teóricos relevantes para o tema do trabalho desenvolvido. Numa terceira etapa foi desenvolvido o trabalho experimental, nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho. Na quarta etapa foram analisados e discutidos os resultados obtidos. Na quinta etapa foi realizada uma reflexão crítica sobre todo o trabalho. Na última etapa procedeu-se à redação da presente dissertação, na qual se encontra descrito todo o trabalho realizado.

1.4 Estrutura da dissertação

A dissertação encontra-se dividida em seis capítulos. No primeiro são definidas as metodologias adotadas, assim como os objetivos a alcançar com a realização deste projeto.

No segundo capítulo encontram-se descritos os conceitos teóricos que sustentam o trabalho desenvolvido, tendo por base a pesquisa bibliográfica relacionada com o tema.

No capítulo seguinte, capítulo 3, descreve-se todo o trabalho experimental realizado nos laboratórios da Universidade do Minho.

No capítulo quatro apresentam-se os resultados obtidos e a análise crítica dos mesmos.

Por fim no capítulo 5, são apresentadas as conclusões do trabalho e apresentadas propostas de trabalhos futuros que poderão ser realizados no sentido de aprofundar o estudo realizado.

2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1 Fibras têxteis

As fibras têxteis são caracterizadas pela sua flexibilidade, finura e alta relação entre o comprimento e a espessura. Estas propriedades permitem que sejam transformadas em fios e posteriormente em tecidos ou malhas, no decorrer dos processos de fiação, tecelagem ou tricotagem (Bechtold & Pham, 2019).

2.2 Classificação das fibras têxteis

As fibras têxteis são classificadas consoante a sua origem, como fibras naturais quando provêm de recursos naturais, ou como não naturais quando são fabricadas pelo Homem através de processos químicos. Estes dois grupos de fibras encontram-se por sua vez divididos em subgrupos de acordo com a origem da sua matéria-prima tal como se pode observar pela análise da figura 1.

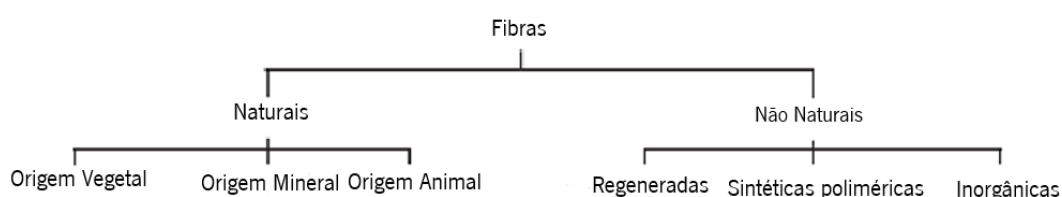


Figura 1: Classificação das fibras têxteis (Sinclair, 2015)

As fibras naturais derivam de várias fontes, podendo ser classificadas como de origem vegetal, tal como acontece por exemplo no caso do algodão que tem origem nas sementes do algodoeiro; de origem animal, como por exemplo a seda que é produzida através das secreções do bicho-da-seda e de origem mineral, como acontece por exemplo com o asbesto cuja aplicação atualmente é quase nula devido ao facto de ser altamente cancerígena. No caso das fibras não naturais, encontramos as regeneradas, como o cupro, produzidas através de reações químicas utilizando matéria-prima de origem natural; as sintéticas poliméricas também produzidas quimicamente, mas utilizando matéria-prima de origem sintética, nas quais se inclui por exemplo o poliéster e as inorgânicas nas quais se incluem as fibras de vidro, metálicas, cerâmicas e de carbono cuja aplicação se encontra em crescendo na atualidade (Sinclair, 2015).

2.3 Características das fibras têxteis

Tal como foi anteriormente referido, existe um conjunto de requisitos essenciais que uma fibra tem de cumprir para que possa ser considerada adequada a aplicações têxteis, nomeadamente no que concerne ao comprimento, resistência à tração, flexibilidade, finura, elasticidade e espessura.

O comprimento é um parâmetro importante que determina a utilidade de uma fibra têxtil quando se procede à fiação, este devendo ser inferior a 5mm (Murthy, 2016).

A resistência de uma fibra têxtil é definida através da carga que suporta na rutura quando submetida a forças de tração, sendo uma propriedade importante na definição do tipo de aplicações em que a mesma pode ser utilizada.

A abrasão resulta da fricção das fibras entre si ou com outro tipo de material, sendo que as fibras com baixa resistência à abrasão desgastam-se mais rapidamente, enfraquecendo o artigo têxtil de que fazem parte. A título exemplificativo, o algodão é uma fibra que possui fraca resistência à abrasão, ao contrário da poliamida e da lã que possuem elevada resistência à abrasão.

No que se refere à sua flexibilidade, as fibras devem ser suficientemente flexíveis de forma a permitir o seu envolvimento com outras fibras durante o processo de fiação. Se a fibra for demasiado rígida, vai condicionar a sua torção com as outras fibras durante o seu processo de fiação, sendo por isso menos apta para aplicações têxteis, tal como acontece por exemplo com as fibras de vidro e com as fibras metálicas (Sinclair, 2015).

A finura de uma fibra é definida pelo seu peso por unidade de comprimento, verificando-se que as fibras naturais apresentam variações de finura mais acentuadas que as fibras artificiais, uma vez que nas fibras artificiais o diâmetro e as densidades podem ser controlados com muita precisão durante o seu processo de fabricação (Murthy, 2016).

A elasticidade de uma fibra pode ser definida como a resistência à compressão, oscilação ou torção, sendo esta característica variável em todas as fibras. Assim, algumas fibras apresentam uma tendência natural a regressar à sua condição original quando submetida a forças externas, sendo esta uma propriedade essencial no caso das fibras destinadas à produção de materiais têxteis com elevado ângulo de recuperação do vinco, o mesmo não se verificando noutros casos.

As fibras têxteis devem possuir espessura e comprimento tão uniformes quanto possível, verificando-se que no caso das fibras naturais, como o algodão ou a lã, o comprimento e o diâmetro

das fibras podem variar consideravelmente. No entanto, as fibras produzidas pelo homem apresentam maior uniformidade, no que se refere a estas propriedades, uma vez que são cortadas no comprimento desejado, durante o seu processo de fabricação, podendo também o seu diâmetro ser controlado no decorrer dessa mesma etapa (Murthy, 2016) (Sinclair, 2015).

2.4 Fibras Celulósicas

As fibras celulósicas podem ser naturais ou artificiais. As fibras celulósicas naturais são obtidas a partir de várias partes da planta, sendo que no caso do algodão, provêm das sementes do algodoeiro. Durante o crescimento da planta e após cair a flor, formam-se cápsulas que possuem no seu interior sementes cobertas com fibras de algodão. As fibras de maior comprimento são usadas para produzir fios de algodão, enquanto que as fibras de menor comprimento, chamadas *linters* são aproveitadas para produzir novas fibras, designadas como fibras celulósicas regeneradas. A viscose, o *lyocell* e o cupro constituem exemplos de fibras celulósicas regeneradas que podem ser produzidas a partir deste tipo de matéria prima (Mather & Wardman, 2015).

2.4.1 Celulose

A celulose é o polímero mais abundante na Terra e o componente principal das fibras de algodão, sendo que a sua proporção nestas fibras varia consoante as condições de crescimento da planta, nomeadamente no que se refere ao clima e ao tipo de solo. A celulose é um polissacarídeo com a fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, formado através de polimerização por condensação de unidades de β -D-glicopirranose, ligadas entre si através de ligações 1,4-glicosídicas (Figura 2) (Mather & Wardman, 2015).

A unidade de repetição da celulose é a celobiose que é constituída por duas unidades de glicopirranose ligadas entre si por uma ligação 1,4-glicosídica. No algodão, o grau de polimerização (comprimento da cadeia) da celulose pode ser superior a 20000 unidades monoméricas de D-glicopirranose, o que corresponde a uma massa molecular de 3240000 Da (Lewin, 2007).

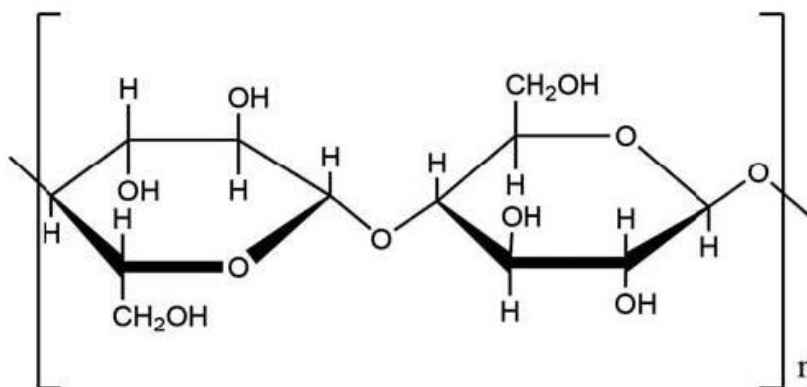


Figura 2: Estrutura química da celulose (Mather & Wardman, 2015).

Do ponto de vista estrutural, a celulose é constituída por regiões amorfas e cristalinas, dependendo as suas proporções relativas do tipo de tratamento que a fibra sofrer e da sua origem. As formas cristalinas mais comuns são a celulose tipo I e a celulose tipo II, sendo a mais comum a celulose tipo I. A estrutura da celulose pode, no entanto, apresentar variações devido à ocorrência de polimorfismos que dão origem às denominadas celulosas tipo II, celulose tipo III e celulose tipo IV. A celulose do tipo II é a forma que resulta da recristalização que ocorre nos processos de mercerização, realizados através de tratamentos com soluções concentradas de NaOH, sendo esta a forma mais estável, devido às pontes de hidrogénio. As diferenças estruturais entre celulose tipo I e celulose tipo II encontra-se evidenciada na figura 3 (Kontturi, et al., 2006).

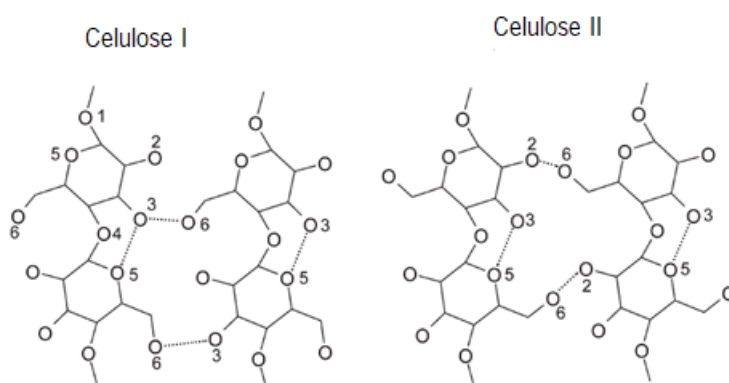


Figura 3: Estruturas da celulose tipo I e celulose tipo II (Kontturi, et al., 2006).

2.4.2 Fibras Celulósicas Regeneradas

Durante a segunda metade do século XIX, várias tentativas foram feitas para produzir fibras mais finas por modificação química da celulose, capazes de competir com a seda em termos de delicadeza e toque (Lewin, 2007). Os tipos de fibras assim produzidas apresentavam vantagens e desvantagens que passaremos a enumerar de seguida.

- Os filamentos podem ser produzidos com o diâmetro desejado consoante a sua aplicação.
- As fibras podem ser produzidas com alto brilho, baixo brilho ou mesmo opacas.
- Ao contrário das fibras naturais, não contêm elevados níveis de impurezas, não necessitando por isso de tratamento prévio tão intensivo como as fibras de origem natural.
- A principal desvantagem reside no facto de haver pessoas que são alérgicas a estes tipos de fibras devido aos solventes usados da sua produção , condicionando assim a sua aplicação (Murthy, 2016).

As fibras celulósicas regeneradas são obtidas industrialmente por dissolução da celulose e posterior extrusão na forma de fibras têxteis como a viscose, *lyocell*, cupro e acetato (Sinclair, 2015). A classificação destas fibras tem como base o método de produção de cada uma.

A viscose é produzida através da reação entre uma solução alcalina da celulose e o dissulfeto de carbono para dar origem ao xantato de celulose. Esta fibra representa atualmente 93% do mercado das fibras celulósicas regeneradas.

O *lyocell* é uma fibra produzida por dissolução da celulose no solvente N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO), podendo o solvente ser recuperado e usado novamente, reduzindo dessa forma a carga poluente dos efluentes resultantes da produção da fibra. É considerada uma fibra de nova geração que melhora várias propriedades quando comparadas com as fibras de viscose, nomeadamente no que se refere ao toque e às propriedades mecânicas.

O acetato de celulose é produzido através da acetilação da celulose usando uma solução de anidrido acético na presença de um catalisador ácido (ácido sulfúrico). A celulose resultante deste processo é dissolvida em acetona e de seguida é extrudida por via húmida. Este tipo de fibra é principalmente aplicado na produção de filtros de cigarros.

As fibras de cupro são produzidas através da dissolução da celulose em cupramónio, seguindo-se uma extrusão por via húmida (Sinclair, 2015). O processo de fabricação desta fibra será explicado mais detalhadamente no capítulo seguinte.

2.4.3 Cupro

O cupro é uma fibra celulósica regenerada, obtida por dissolução das fibras que crescem junto às sementes do algodoeiro, o línter de algodão (Figura 4), numa solução contendo sais de cobre e amónia, denominada solução de cupramónio. As fibras são posteriormente produzidas através da extrusão da solução assim obtida, num banho coagulante, formando dessa forma as fibras de cupro (Hatch, 1993) (Woodings , 2001).

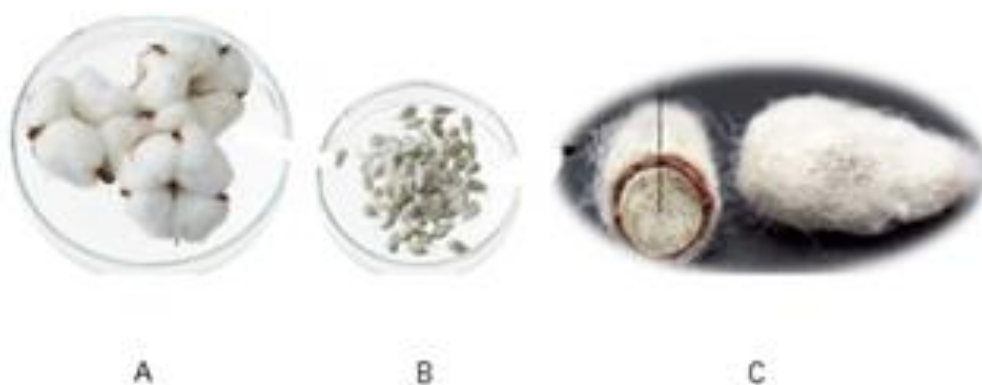


Figura 4: A- Flores de algodão; B- Sementes de algodão; C- Línter de algodão (Corporation, Asahi Kasei, 2016).

2.4.3.1 Produção das fibras de Cupro

Em 1857 o cientista alemão Matthias Eduard Schweizer descobriu que o algodão e a seda podiam ser dissolvidos à temperatura ambiente numa solução de cupramónio.

Mais tarde, em 1890, Louis Henry Despeissis, um químico francês, produziu com sucesso, à escala laboratorial, fibras celulósicas artificiais, após dissolução da celulose numa solução de cupramónio. Neste processo, a celulose (algodão ou fibras de madeira) era dissolvida numa solução de hidróxido de cupramónio, sendo depois produzidas as fibras através de um processo de extrusão.

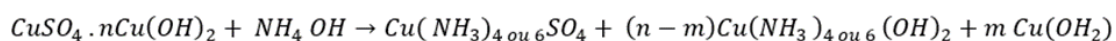
Em 1892, Max Fremery e Johann Urban utilizaram o processo cupramónio para produzir filamentos de carbono para lâmpadas. Mais tarde, em 1899 com a ajuda de outros investigadores, começaram a usar este processo para produzir fibras têxteis.

O processo de produção de cupro manteve-se, no entanto em segundo plano, em detrimento do processo da viscose, até à primeira guerra mundial. Em 1919, J.P. Bemberg A.G. desenvolveu uma técnica de produção de fibras de cupro reativando assim o interesse por este tipo de fibras. Devido a este feito, a fibra de cupro ainda hoje é muitas vezes designada como fibra “Bemberg” (Woodings , 2001).

A principal matéria-prima utilizada na produção destas fibras são as fibras mais curtas do algodão que se encontram nas sementes do algodoeiro. Estas fibras contêm impurezas, como gorduras, ceras, proteínas, pectinas, materiais inorgânicos, sementes, outros resíduos vegetais e corante natural. O teor de impurezas depende do clima, solo e condições de cultivo do algodão. Para remover estas impurezas das fibras realiza-se primeiro um tratamento numa solução de hidróxido de sódio, à temperatura de 130 - 160°C durante 2-6h, seguindo-se um braqueamento numa solução de hipoclorito de sódio (Cook, 1984) (Woodings , 2001).

O hidróxido de cupramónio é obtido por dissolução de hidróxido de cobre numa solução de amónia concentrada. O primeiro passo consiste em adicionar uma solução aquosa de hidróxido de amónio ao sulfato de cobre, a pH controlado (pH=8), com forte agitação (Equação I). Nesta reação ocorre a formação de grandes quantidades de hidróxido de cobre, o qual é filtrado e adicionado a hidróxido de sódio para produzir hidróxido de cobre puro (Equação II). Em solução, o hidróxido de cobre vai reagir com iões de amónio para dar origem ao di-hidróxido de tetramino cobre (II) (Equação III).

Equação I: Reação do hidróxido de amónio com o sulfato de cobre (Woodings , 2001).



Equação II: Reação de purificação do hidróxido de cobre (Woodings , 2001).



Equação III: Reação do hidróxido de cobre com o hidróxido de amônio (Woodings , 2001)

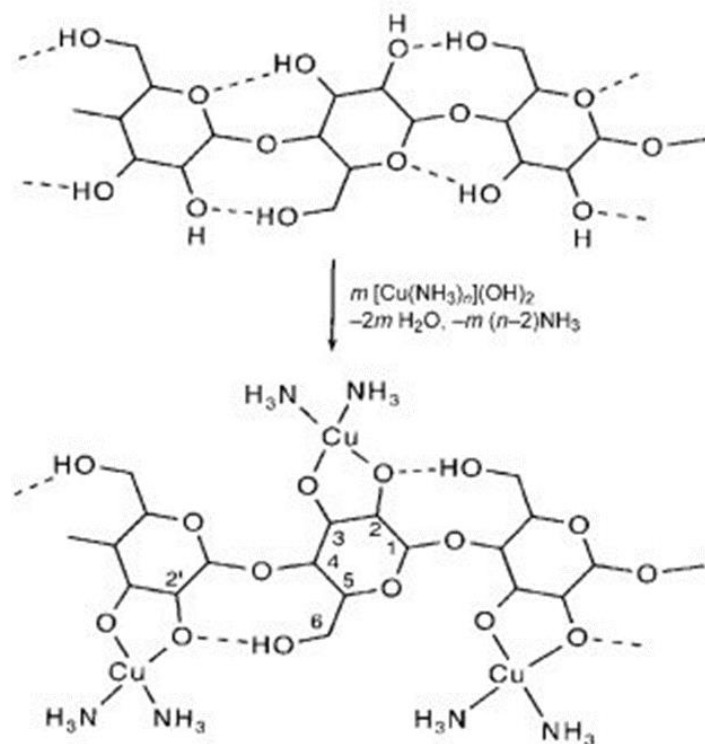
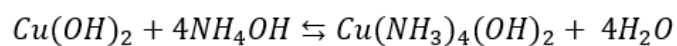


Figura 5: Reação da celulose com o di-hidróxido de tetramino cobre (Klemm, et al., 2005)

A celulose é então dissolvida nesta solução, reagindo com o ião hidróxido tetramino cobre II conhecido como reagente de *Schweizer's* (figura 5), formando um complexo entre os iões Cu^{2+} e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{n}^{2-}$. A solução de celulose e cupramônio é então enviada através de uma fieira para um banho de coagulação e posteriormente para um banho de ácido sulfúrico, de modo a limpar a fibra e regenerar a celulose (Figura 6) (Woodings , 2001) (Kauffman & Karbassi , 1985) (Pickard & Harris, 1999) (Sharma, et al., 2014).

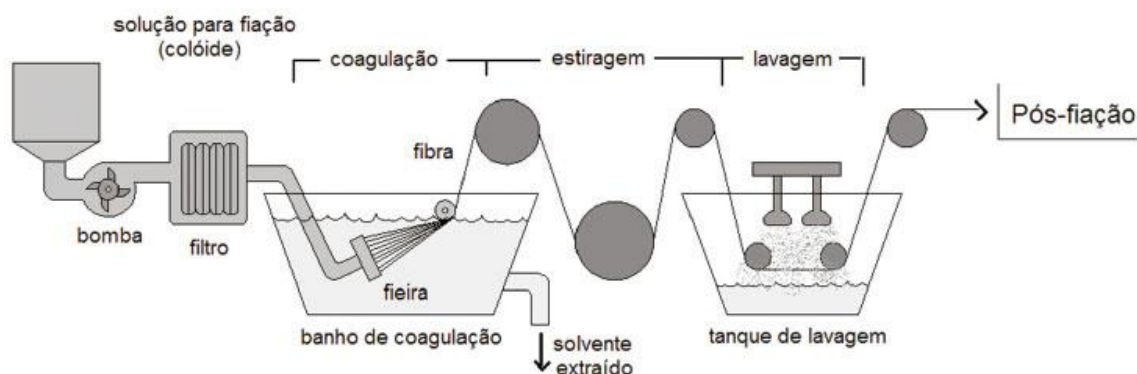


Figura 6: Processo de extrusão por via húmida (Brito Júnior, et al., 2013).

Na atualidade apenas a empresa Asahi Kansei, sediada no Japão, produz fibras de cupro. A razão pela qual as restantes empresas desistiram da produção deste tipo de fibra encontra-se relacionada com as grandes quantidades de cobre presentes nas águas residuais que eram geradas no decorrer do processo de fabrico, poluindo assim o ambiente. Consciente deste problema a empresa AsahiKansei investiu muito capital com o objetivo de otimizar o processo de fabrico, reduzindo o teor de cobre nos efluentes e recuperando-o para posterior utilização na produção de novas fibras (Nakano, 2018).

2.4.3.2 Propriedades das fibras de cupro

As fibras de cupro possuem características semelhantes às fibras de viscose, apresentando, no entanto, uma estrutura mais porosa. Apresentam uma secção transversal circular (figura 7), comparável a um cilindro fino e flexível, característica que confere aos artigos de cupro um toque muito suave. Algumas das suas principais características são a reduzida resistência térmica e a elevada capacidade de absorção de humidade, propriedades que as tornam especialmente indicadas para a produção de artigos têxteis íntimos, por proporcionarem excelentes níveis conforto durante a sua utilização, em especial na época do verão (Hatch, 1993) (Cook, 1984) (Mather & Wardman, 2015).

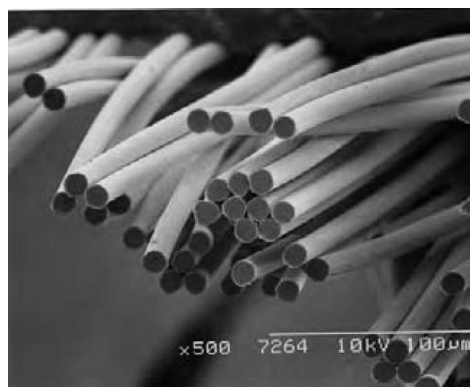


Figura 7: SEM das fibras de cupro (Ruan, et al., 2006).

Apesar das vantagens anteriormente enunciadas, as fibras de cupro possuem no entanto reduzida resistência mecânica, tanto a seco como a húmido, quando comparadas por exemplo com as fibras de *lyocell*, viscose e algodão, tal como se pode constatar pela análise da Tabela 1, constituindo este facto uma desvantagem com impacto na durabilidade dos artigos têxteis com elas produzidos (Lewin, 2007).

Tabela 1: Propriedades de diferentes fibras têxteis de origem celulósica (Lewin, 2007)

| Propriedade | Fibra | | | |
|---|---------|---------|---------|---------|
| | Algodão | Lyocell | Viscose | Cupro |
| Grau de fibrilação (0=mínimo de fibrilação e 6 =máximo de fibrilação) | 2 | 4-6 | 1 | 2-3 |
| Resistência à tração no estado húmido (cN/Tex) | 28 | 36 | 12 | 10 |
| Resistência à tração no estado seco (cN/Tex) | 22 | 42 | 22 | 20 |
| Retenção de água (%) | 50 | 65 | 90-100 | 100-120 |

Dada a sua alta taxa de retenção de humidade, as fibras de cupro apresentam reduzidos níveis de acumulação de cargas elétricas quando comparadas com o poliéster e a seda, tal como se pode constatar pelos resultados obtidos após fricção com um tecido de algodão (figura 8), situação que traduz num maior conforto durante a utilização dos artigos com elas produzidos.

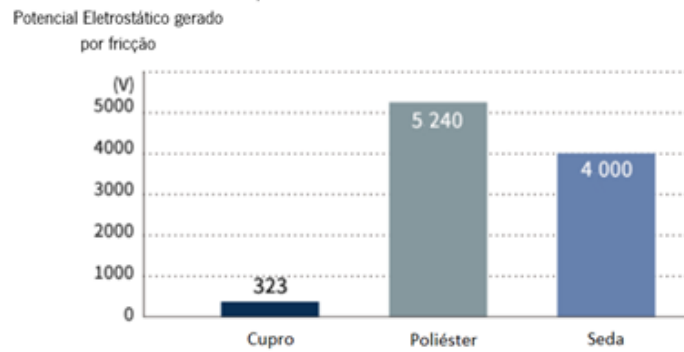


Figura 8: Potencial Eletrostático carregado por fricção com um tecido de algodão (Corporation, Asahi Kasei, 2016).

Os materiais têxteis produzidos com fibras de cupro são biodegradáveis. Quando carbonizados e soterrados à temperatura de 35 °C e 80 % de humidade relativa, o peso do material decresce para cerca de metade ao fim de dois meses, devido à decomposição das fibras nestas condições (figura 9) (Corporation, Asahi Kasei, 2016).



Figura 9: Tecido de cupro carbonizado um mês e dois meses depois de soterrado à temperatura de 35°C e 80% de humidade relativa (Corporation, Asahi Kasei, 2016)

As peças de vestuário fabricadas com cupro são habitualmente confortáveis, podendo ser usadas durante todo o ano. A sua textura suave, juntamente com as suas excelentes propriedades de absorção e libertação de humidade, faz com que os têxteis compostos com a fibra *Bemberg* possam ser usados em todas as estações (Corporation, Asahi Kasei, 2016).

2.4.3.3 Tratamento prévio das fibras de cupro

As fibras de cupro são produzidas a partir de fibras curtas de algodão previamente tratado, razão pela qual não necessitam de um branqueamento, exceto no caso da produção de artigos têxteis brancos.

Nestes casos aplica-se um branqueamento ótico que consiste na aplicação de compostos fluorescentes que absorvem radiação na região ultravioleta (340-370nm) e emitem na região visível do espectro eletromagnético, mais frequentemente na região dos azuis (420-470nm). Estes compostos devem ser compatíveis com os restantes reagentes usados nos outros tratamentos, para que possam ser aplicados em conjunto, economizando tempo e reduzindo os custos de processamento (Tiki, et al., 2010).

Uma operação de tratamento prévio bastante frequente no pré-tratamento das fibras é o processo de fibrilação, habitualmente realizado através do tratamento numa solução alcalina, tendo como objetivo melhorar o toque dos materiais produzidos com este tipo de fibras, que discutiremos mais detalhadamente no próximo subcapítulo.

2.4.3.4 Fibrilação

A fibrilação é um processo que resulta da divisão longitudinal das fibras em meio húmido, que ocorre geralmente durante a realização de tratamentos alcalinos, sob agitação mecânica, levando à formação de microfibras (figura 10) com diâmetro de 1-4 μm na superfície do material têxtil. (Woodings , 2001).

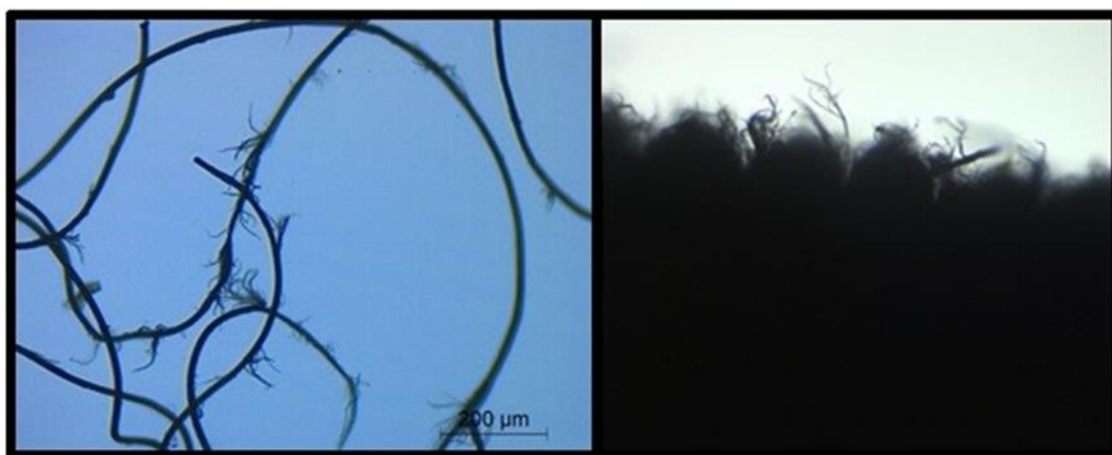


Figura 10: Fibrilação de uma malha de cupro

No caso das fibras de cupro o tratamento realiza-se na presença de soluções de soda caustica, que penetram nas zonas cristalinas das fibras, promovendo o seu inchamento e aumentando a sua suavidade (1) que, em conjunto com a abrasão mecânica (2) exercida durante o tratamento conduz à quebra das ligações por pontes de hidrogénio que ligam entre si as cadeias celulósicas das fibras de cupro, libertando algumas pequenas fibrilas para a superfície das fibras (3), levando assim à sua fibrilação, de acordo com a representação esquemática da figura 11 (Periyasany & Khanum, 2011).



Figura 11: Mecanismo da fibrilação do cupro (Periyasany & Khanum, 2011)

Este tipo de tratamento produz no tecido, um “efeito tipo pele de pêssago”, conferindo-lhe um toque sedoso, devido ao facto de as fibrilas formadas à superfície serem finas e transparentes.

Existem dois tipos de fibrilação, a primária e a secundária. A fibrilação primária consiste numa fibrilação irregular que ocorre na superfície do material têxtil e que pode originar a formação de “*pilling*”, situação que deve ser sempre evitada. Quando tal acontece pode fazer-se uma desfibrilação posterior, através de um tratamento enzimático usando enzimas (celulases) para remover as fibrilas presentes na superfície do material.

A fibrilação secundária é produzida deliberadamente, com o objetivo de conferir características especiais ao artigo têxtil. As microfibras formadas regularmente na superfície têxtil são curtas não provocando por isso a formação de “*pilling*”, produzindo pelo contrário o efeito “tipo pele de pêssego”, dotando assim o material de um toque mais sedoso e apelativo.

O “efeito tipo pele de pêssego” torna-se ainda mais perceptível após o tingimento, pois dadas as reduzidas dimensões das fibrilas, estas aparentam ter absorvido menos corante que o restante substrato têxtil, produzindo assim um efeito ótico de mais claro. O processo de tingimento pode ser realizado antes ou depois do processo de fibrilação, sendo, no entanto, preferível que seja realizado após a fibrilação. Se realizado após o tingimento, a fibrilação pode ter consequências na qualidade no produto final, principalmente no ponto de vista colorístico, uma vez que pode alterar a percepção da cor do artigo têxtil (Reddy & Yang, 2015) (Mak, et al., 2006).

Para que o tratamento seja uniforme, as máquinas utilizadas na realização deste tipo de tratamento têm de ser capazes de distribuir uniformemente a abrasão por toda a superfície do material.

Existe vários fatores que promovem a fibrilação das fibras de cupro, de entre os quais os mais importantes são o pH, a temperatura e a ação mecânica exercida durante o tratamento. (Chavan & Patra, 2004).

2.4.3.5 Tingimento das fibras de cupro

O cupro é uma fibra com um grau de cristalinidade inferior ao da maioria das outras fibras celulósicas, razão pela qual a água penetra mais rapidamente nas fibras. Esta situação que facilita o seu tingimento quando comparado com os outros tipos de fibras, permitindo rendimentos tintoriais mais elevados como podemos observar através dos resultados apresentados na figura 12. Como se pode constatar pela análise da mesma figura, as fibras de cupro apresentam níveis de esgotamento mais elevados quando comparadas com as fibras de algodão e de viscose, apresentando também elevadas velocidades de tingimento.

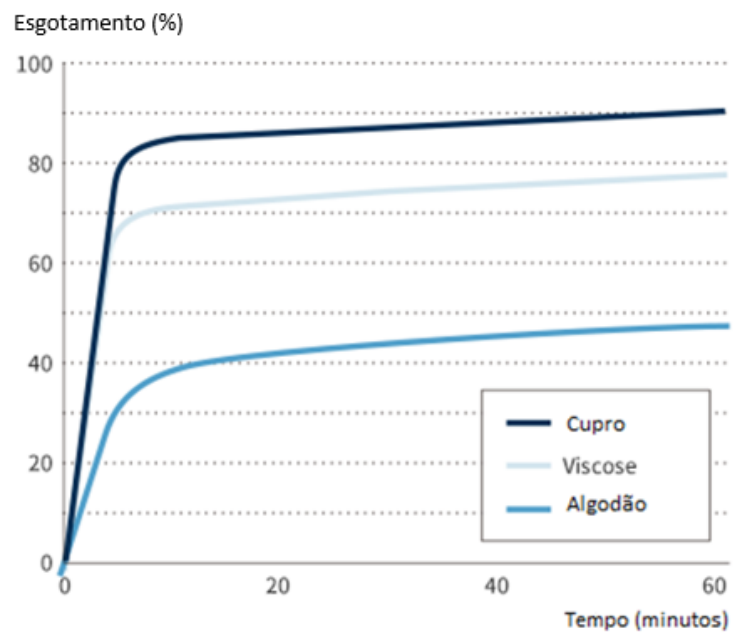


Figura 12: Curvas de esgotamento de um corante reativo quando aplicado no tingimento do cupro, viscose e algodão (Corporation, Asahi Kasei, 2016).

3 Desenvolvimento Experimental

No decorrer do presente estudo procedeu-se à otimização do pré-tratamento das malhas de cupro, tendo como ponto de partida o processo atualmente utilizado pela empresa. Numa primeira fase procedeu-se à caracterização do substrato têxtil utilizado nos ensaios realizados (malha de cupro e elastano).

Numa segunda etapa tentaram reproduzir-se a nível laboratorial os resultados obtidos industrialmente, utilizando-se para o efeito o processo e a receita da empresa, procurando obter um toque o mais próximo possível da malha tratada pela empresa nessas condições.

Uma vez definidas as condições que proporcionavam os resultados mais próximos dos pretendidos, deu-se início à otimização do processo, testando-se para o efeito diferentes concentrações de NaOH e diferentes temperaturas e tempos de tratamento. De modo a avaliar as propriedades das amostras obtidas através destes tratamentos, realizaram-se ensaios de resistência à tração, de modo a avaliar as suas propriedades mecânicas, determinou-se a percentagem de peso perdido após o tratamento, avaliou-se quantitativamente o coeficiente de atrito, uma vez que este está diretamente relacionado com o toque do material, o drapé da malha para avaliar o seu comportamento quando suspensa sob o próprio peso.

Por fim, numa quarta etapa, estudou-se o efeito da temperatura de tratamento e da concentração de NaOH na fibrilação das fibras de cupro, realizando-se para o efeito testes com razões de banho mais elevadas de modo a promover a formação de mais fibrilas.

3.1 Caracterização básica da malha de cupro

Neste subcapítulo serão descritos todos os métodos experimentais utilizados para caracterizar o substrato têxtil usado no decorrer do presente estudo.

3.1.1 Debuxo da malha

Para verificar o debuxo da malha estudada seguiram-se os procedimentos descritos na norma NP 4114 de 1991, que visa a representação do debuxo, em jersey simples que é produzido

efetuando uma laçada em todas as agulhas do tear e usando um só sistema de agulhas, cujo módulo de repetição se encontra representado na figura 13.

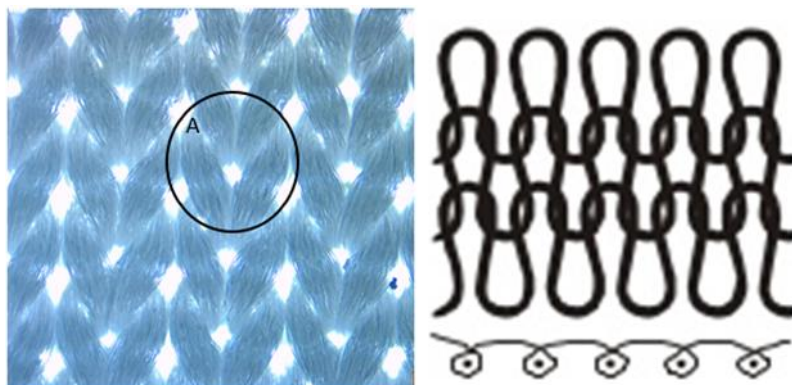


Figura 13: Malha de cupro utilizada no âmbito do presente estudo e respetivo modulo de repetição

3.1.2 Massa por unidade de superfície

A avaliação da massa por unidade de superfície foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na norma NP EN 12127. Para tal, prepararam-se 5 provetes com o auxílio de um dispositivo de corte adequado (figura 14), cada um deles com uma área de 100 cm².

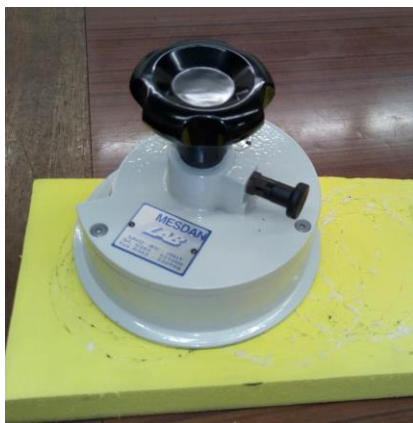


Figura 14: Dispositivo de corte das amostras utilizadas na avaliação da massa por unidade de superfície

De seguida, os provetes foram pesados individualmente, calculando-se a massa por unidade de superfície, através da aplicação da equação 4.

$$M = \frac{m \times 10000}{A}$$

Equação 4

Onde:

m = massa pesada de cada provete, em gramas.

A = área do provete (100 cm²).

M = massa por unidade de superfície em g/m².

3.1.3 Determinação da espessura do substrato

Para calcular a espessura da malha recorreu-se à norma NP EN ISO 5084 de 1999, segundo a qual, a espessura do substrato pode ser definida como sendo a distância perpendicular entre duas placas de referência que exercem sobre o material têxtil uma pressão de 1kPa.



Figura 15: Instrumento de medição da espessura de substratos têxteis (Mitutoyo Modelo 2046F).

Seguindo as instruções da norma, procedeu-se à medição da espessura da malha, usando um instrumento de medida especificado pela norma (figura 15), realizando a medição em 10 locais diferentes do substrato, calculando-se no final a média dos resultados obtidos.

3.2 Materiais

O substrato têxtil utilizado no desenvolvimento experimental foi uma malha de 92% cupro e 8% elastano no estado cru.

Caracterização básica da malha de cupro:

- Contextura: 21 colunas/cm; 22 fileiras/cm
- Peso/m²: 154,5g/m²
- Espessura: 0,35 mm

3.3 Reagentes

Na primeira parte do estudo foram utilizados os reagentes descritos na receita fornecida pela empresa, nomeadamente NaOH 50% (p/v), Kemic *Buffer Sab* e o Anti-espuma *Sera foam M-EO*

O Kemic Buffer Sab e o *Sera Foam M-EO* foram fornecidos pela empresa, tendo os restantes reagentes sido disponibilizados pelo laboratório de Ultimização da Universidade do Minho.

3.4 Métodos Experimentais

3.4.1 Fibrilação da malha de cupro

Antes de se efetuar o tratamento alcalino destinado a promover a fibrilação das malhas de cupro, as amostras testadas foram submetidas a atmosfera condicionada numa câmara climática (figura 16), à temperatura de 20 °C e 65% de humidade relativa, durante 24h e posteriormente pesadas. De seguida, as amostras foram tratadas com diferentes concentrações de NaOH (30-90ml/L) a diferentes temperaturas (30 - 120 °C), tempos de tratamento (15 - 360 min) e razões de banho (1:5 - 1:100), numa máquina de tingir Ahiba IR (figura 17). Para aumentar a abrasão da superfície do material e incrementar dessa forma o efeito de fibrilação, testou-se também a inclusão na solução de tratamento de esferas de aço inoxidável com 0,5 cm de diâmetro, pedras-pomes e seixos de pedras de reduzida dimensão (figura 18). Concluído o tratamento, as amostras foram neutralizadas numa solução contendo 1,2 ml/L de Kemic Buffer, á temperatura de 80 °C, durante 20 minutos. Terminada esta etapa, as amostras foram lavadas em água corrente, secas e de seguida novamente submetidas a atmosfera condicionada durante 24h, sendo novamente pesadas.

As condições exatas em que foram realizados cada um dos ensaios serão descritas posteriormente na apresentação e discussão de resultados.



Figura 16: Câmara climática



Figura 17: Máquina de tingir ahiba IR



Figura 18: Materiais usados para aumentar a abrasão da superfície do substrato; A-Seixos de pedras pequenos; B-Pedras-pomes; C-Esferas Metálicas

3.4.2 Determinação da perda de peso

Com o objetivo de avaliar a degradação do material induzida pelo tratamento, determinou-se a percentagem de perda de peso das amostras tratadas, utilizando-se para o efeito a equação 5.

$$\text{Perda de peso(\%)} = \frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde P_i e P_f são respetivamente os pesos das amostras antes e após a realização do tratamento alcalino.

3.4.3 Avaliação da resistência à tração

Para avaliar a resistência à tração das amostras antes e após tratamento recorreu-se à norma NP EN ISO 13934-2 de 2001- Parte 2: Determinação da força máxima e do alongamento usando o método de Grab. Os procedimentos descritos na norma foram realizados num dinamómetro uniaxial da marca Hounsfield (figura 19).

Com a realização destes ensaios foi possível determinar a força e a respetiva percentagem de alongamento máximo à rutura de cada um dos provetes analisados.

Assim para cada uma das condições de tratamento estudadas prepararam-se os provetes, na direção das colunas e na direção das fileiras, avaliando-se para cada um deles a respetiva força e alongamento à rutura.

Na realização dos ensaios foram usados os seguintes parâmetros experimentais:

- Tamanho de amostra: 15x7,5 cm
- Distancia entre maxilas: 75 mm
- Velocidade: 100 mm/min
- Pré-tensão 2 N



Figura 19: Dinamómetro uniaxial da marca Hounsfield.

3.4.4 Avaliação do Cair do Material (“Drapé”)

O “drapé” pode ser descrito como a capacidade que um material têxtil apresenta para deformar quando suspenso sob o seu próprio peso. O resultado obtido resulta da combinação de vários fatores como rigidez, flexão, peso, espessura entre muitos outros.

Para avaliação do “drapé” dos materiais tratados, recorreu-se à aplicação dos procedimentos descritos na norma NF G07-109, utilizando um drapiómetro (figura 20). De acordo com os mesmos, uma amostra circular, com o diâmetro de 25 cm é inicialmente colocada horizontalmente sobre o disco do suporte (1) com diâmetro de 15 cm. Quando colocado nestas condições, o material deforma, formando uma série de dobras ao redor. O disco graduado (4) é então rodado horizontalmente para se proceder à medição de 16 raios, usando um pino sensível (2 e 3) (Ragab , et al., 2017). O coeficiente de “drapé” é posteriormente calculado através da aplicação da equação 6:

$$DC = \frac{d^2 - 225}{400}$$

Equação 6

Onde:

DC - Coeficiente de drapé.

d - Diâmetro resultante da média dos raios medidos.

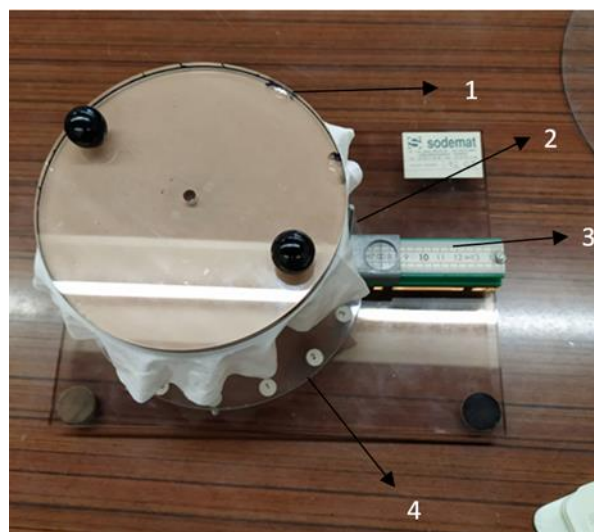


Figura 20: Drapiómetro Sodemat.

3.4.5 Determinação do coeficiente de atrito utilizando o equipamento Frictorq

O coeficiente de atrito é uma característica importante dos materiais têxteis, estando intimamente relacionado com o toque que é um parâmetro de difícil definição e medição. O protótipo utilizado na medição do coeficiente de atrito apelidado por FRICTORQ derivando do acrónimo do *Friction* e *Torque*, foi desenvolvido na Universidade do Minho, e está protegido pela Patente Portuguesa N.º 102790, com o título: “*Método e Aparelho para a Determinação do Coeficiente de Atrito de Materiais Sólidos Planos*”, desde 12 de junho de 2002. Baseia-se numa atuação rotativa e mede o momento de torção gerado pelo movimento de arrasto entre dois corpos. O aparelho (figura 21) é composto por um sensor binário de precisão reativo com o respetivo

sistema de dados, um motor de corrente contínua e um sistema informático que faz a gestão e o controlo de todo o sistema.



Figura 21: Aparelho FRICTORQ e o respetivo sistema de coleta de dados

A medição do coeficiente de atrito foi auxiliada por um sensor de forma anelar com três pequenas superfícies ou pés de contacto com o provete de tecido a ensaiar, dispostos radialmente e espaçados a 120° . O sensor de contacto (figura 22) sofre um deslocamento angular relativo com o provete de 90° , sendo os dados obtidos apresentados no sistema informático (Lima, et al., 2006). Foram realizados vários ensaios sobre cada provete, calculando-se posteriormente a média dos resultados obtidos.

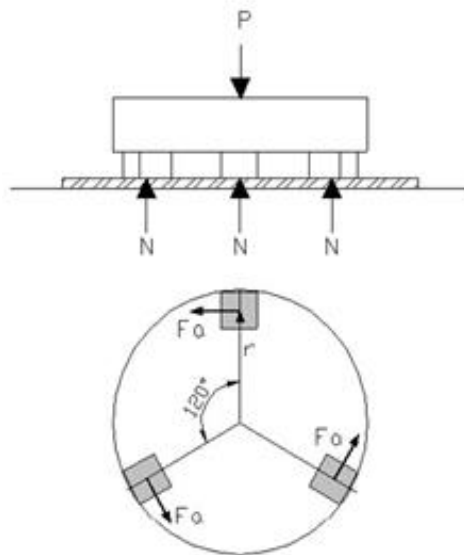


Figura 22: Sensor de contacto do aparelho FRICTORQ.

3.4.6 Avaliação do índice de fibrilação

A avaliação do índice de fibrilação foi realizada de acordo com o seguinte conjunto de procedimentos:

- Extração de uma amostra de fibras a partir do substrato tratado;
- Análise das fibras no microscópio Leica DM750 M (figura 23) composto com uma câmara Leica MC170 HD com uma ampliação 200x;
- Contagem do número de fibras visíveis;
- Contagem do número de fibrilas;
- Determinação do índice de fibrilação, de acordo com a equação 7:

$$IF = \frac{\text{número de fibrilas}}{\text{número de fibras}} \quad \text{Equação 7}$$

O processo foi reproduzido 10 vezes para cada amostra, tendo posteriormente sido determinado o índice de fibrilação médio.

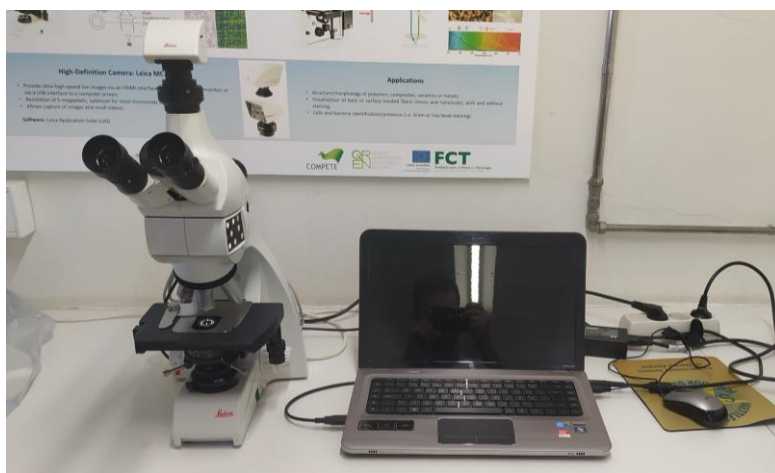


Figura 23: Microscópio de campo claro equipado com uma máquina fotográfica de alta definição Leica MC170 HD

4 Análise e discussão de resultados

4.1 Definição das condições de realização dos ensaios experimentais.

Numa primeira etapa, desenvolveram-se ensaios experimentais no sentido de definir as condições mais adequadas para a obtenção de um índice de fibrilação capaz de proporcionar o melhor toque sem degradar significativamente o material. Para tal, avaliou-se a utilização de diferentes elementos abrasivos a incorporar na solução de tratamento para aumentar o grau de fibrilação, tendo-se recorrido para o efeito à utilização de esferas metálicas, pedras-pomes e pequenos seixos de pedras.

De todos os materiais testados, os que apresentavam um toque mais suave, foram as amostras tratadas usando as esferas metálicas, pelo que se optou a partir daí por utilizar esse material como elemento abrasivo em todos os ensaios.

4.2 Avaliação do impacto das condições de tratamento nas propriedades dos materiais

Para se proceder à avaliação do impacto das condições de tratamento nas propriedades dos materiais, começou-se por se realizar um conjunto de tratamentos nas condições especificadas na tabela 2, avaliando-se em cada caso as percentagens de perda de peso, a resistência à tração, coeficiente de fricção e o “drapé”.

Tabela 2: Condições de tratamento dos ensaios realizados para a avaliação do impacto produzido sobre as propriedades dos materiais

| Temperatura (°C) | Concentração de NaOH 50% (ml/L) | Sera foam M-EO (g/L) | Esferas metálicas | Tempo de tratamento (min) |
|------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------|---------------------------|
| 80 | 90 | 1,5 | 20 | 360 |
| | 80 | | | |
| | 70 | | | |
| | 60 | | | |
| 100 | 60 | | | |
| | 50 | | | |
| | 40 | | | |
| 120 | 60 | | | |
| | 50 | | | |
| | 40 | | | |
| | 30 | | | |

4.2.1.1 Perda de peso

A avaliação da perda de peso sofrida pelo material no decorrer do tratamento permite-nos inferir acerca do grau de degradação sofrido pelo material no decorrer do mesmo.

Na figura 24 encontram-se representados os resultados obtidos nas várias condições de tratamento testadas. Em cada uma das boxplot são fornecidos os valores médios, máximos e mínimos, obtidos, bem como a mediana e o espaço interquartil.

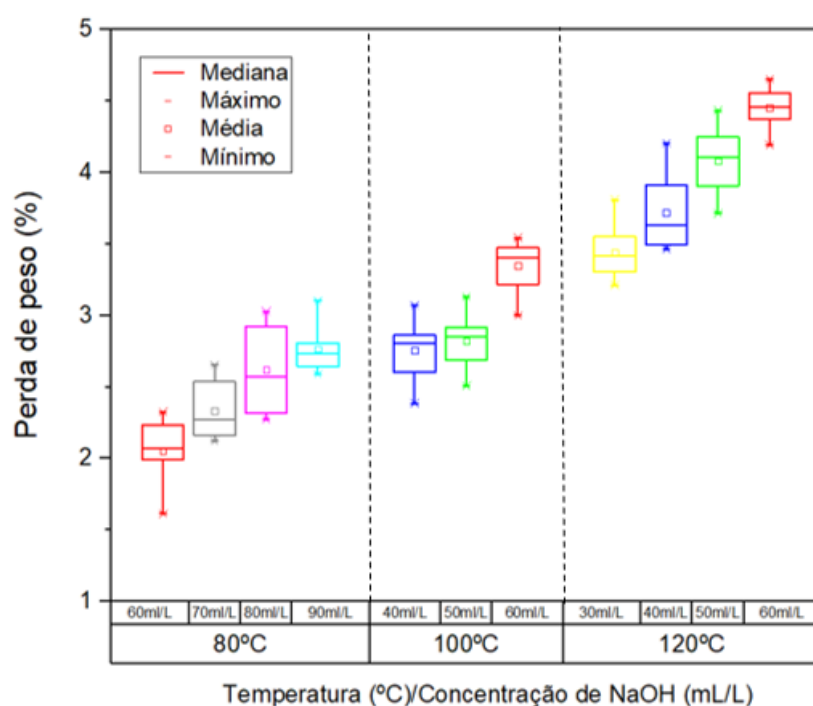


Figura 24: Boxplot dos valores obtidos da perda de peso

Pela análise dos resultados representados na figura 24, é possível constatar que independentemente da temperatura de tratamento utilizada, a perda de peso aumenta com o incremento da concentração de NaOH na solução de tratamento. Os resultados obtidos estão de acordo com o estudo realizado por Wangsun Zhang (Zhang, et al., 2005) que demonstrou que as fibras celulósicas regeneradas (*lyocell* e viscose) perdem peso quando tratadas em meio alcalino, nomeadamente com soluções de NaOH.

É claramente perceptível que qualquer que seja a concentração de NaOH testada, o aumento da temperatura de tratamento induz sempre um incremento na perda de peso sofrida pelo material após o tratamento.

Os resultados obtidos permitem ainda concluir que a perda de peso obtida à temperatura de 100 °C, na presença de 60 ml/L de NaOH é superior à obtida à temperatura de 80 °C com 90 ml/L de NaOH, razão pela qual não se avaliaram concentrações de NaOH superiores a 60 ml/L nos tratamentos realizados às temperaturas de 100 e 120 °C

Com o objetivo de determinar se os resultados obtidos são estatisticamente significativos, realizou-se uma análise de variância com dois fatores (*Two-Way ANOVA*) que examina o efeito dos dois fatores avaliados (Temperatura de tratamento e concentração de NaOH) numa variável dependente que será neste caso a perda de peso. Na tabela 3 encontram-se representados os resultados do teste.

Tabela 3: Resultados obtidos na análise da variância da perda de peso com dois fatores (Temperatura e concentração de NaOH)

| | GL | Soma dos quadrados | Média quadrada | Valor de F | Valor de P |
|-----------------|-----|--------------------|----------------|------------|------------|
| Temperatura | 2 | 49,48834 | 24,74417 | 527,4621 | 0 |
| Concentração | 6 | 12,8968 | 2,14947 | 45,81935 | 0 |
| Modelo | 8 | 66,52599 | 8,31575 | 177,2637 | 0 |
| Erro | 123 | 5,77015 | 0,04691 | – | – |
| Total corrigido | 131 | 72,29614 | – | – | – |

GL- Graus de liberdade

Através da análise dos valores da tabela 3 podemos constatar que o valor de P é inferior ao nível de significância do teste ($\alpha=0,05$) tanto para a concentração como para temperatura, o que demonstra que as médias da população das amostras tratadas a diferentes temperaturas e concentrações são significativamente diferentes entre si.

Realizou-se de seguida um “*post-hoc test*”, mais concretamente o teste de Tukey, para comparar as diferenças das médias quando tomadas duas a duas, para a temperatura e concentração. Na tabela 4 estão representados os valores do teste de Tukey obtidos na comparação das médias dos ensaios realizados a diferentes temperaturas.

Tabela 4: Resultados do teste de tukey das diferentes temperaturas da perda de peso

| Pares da Temperatura | Dif média | EPM | Valor q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|----------------------|-----------|---------|----------|------|----------|-----|---------|---------|
| 100 - 80 | 0,53038 | 0,04775 | 15,70706 | 0 | 0,05 | 1 | 0,41709 | 0,64368 |
| 120 - 80 | 1,47881 | 0,04421 | 47,30346 | 0 | 0,05 | 1 | 1,37392 | 1,5837 |
| 120 - 100 | 0,94843 | 0,04775 | 28,08743 | 0 | 0,05 | 1 | 0,83514 | 1,06172 |

EPM - Erro padrão da média; LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Com base nos resultados obtidos podemos afirmar que as médias obtidas para as diferentes temperaturas, diferem entre si, uma vez que o valor zero não está contido em nenhum dos intervalos de confiança dos pares de temperatura testados. Denota-se também que a diferença de médias entre a temperatura de 120 °C e 80 °C é superior, o que significa que existe uma variação maior da perda de peso entre estas temperaturas. Na tabela 5 estão representados os valores do teste de *Tukey* para as diferentes concentrações de NaOH testadas.

Tabela 5: Resultados do teste de Tukey das diferentes concentrações de NaOH da perda de peso

| Pares das Concentrações | Dif médias | EPM | Valor de q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|-------------------------|------------|---------|------------|----------|----------|-----|----------|----------|
| 80 - 90 | -0,14437 | 0,08842 | 2,30906 | 0,6615 | 0,05 | 0 | -0,40944 | 0,12069 |
| 70 - 90 | -0,43197 | 0,08842 | 6,90886 | 6,36E-05 | 0,05 | 1 | -0,69704 | -0,16691 |
| 70 - 80 | -0,2876 | 0,08842 | 4,59979 | 0,02421 | 0,05 | 1 | -0,55267 | -0,02253 |
| 60 - 90 | 0,51982 | 0,0722 | 10,18241 | 1,81E-08 | 0,05 | 1 | 0,3034 | 0,73625 |
| 60 - 80 | 0,6642 | 0,0722 | 13,01042 | 1,62E-08 | 0,05 | 1 | 0,44777 | 0,88062 |
| 60 - 70 | 0,9518 | 0,0722 | 18,644 | 1,23E-08 | 0,05 | 1 | 0,73537 | 1,16822 |
| 50 - 90 | 0,68434 | 0,07658 | 12,63835 | 1,78E-08 | 0,05 | 1 | 0,45478 | 0,91389 |
| 50 - 80 | 0,82871 | 0,07658 | 15,30463 | 6,97E-09 | 0,05 | 1 | 0,59916 | 1,05827 |
| 50 - 70 | 1,11631 | 0,07658 | 20,61601 | 0 | 0,05 | 1 | 0,88676 | 1,34587 |
| 50 - 60 | 0,16452 | 0,05708 | 4,07629 | 0,06791 | 0,05 | 0 | -0,00658 | 0,33562 |
| 40 - 90 | 0,46961 | 0,07658 | 8,67283 | 2,52E-07 | 0,05 | 1 | 0,24006 | 0,69917 |
| 40 - 80 | 0,61399 | 0,07658 | 11,3391 | 1,04E-08 | 0,05 | 1 | 0,38443 | 0,84354 |
| 40 - 70 | 0,90159 | 0,07658 | 16,65049 | 2,38E-08 | 0,05 | 1 | 0,67203 | 1,13114 |
| 40 - 60 | -0,05021 | 0,05708 | 1,24403 | 0,97497 | 0,05 | 0 | -0,22131 | 0,12089 |
| 40 - 50 | -0,21472 | 0,06252 | 4,85676 | 0,01389 | 0,05 | 1 | -0,40215 | -0,02729 |
| 30 - 90 | 0,67231 | 0,08842 | 10,75281 | 1,38E-08 | 0,05 | 1 | 0,40725 | 0,93738 |
| 30 - 80 | 0,81669 | 0,08842 | 13,06188 | 1,60E-08 | 0,05 | 1 | 0,55162 | 1,08175 |
| 30 - 70 | 1,10429 | 0,08842 | 17,66167 | 2,02E-08 | 0,05 | 1 | 0,83922 | 1,36935 |
| 30 - 60 | 0,15249 | 0,0722 | 2,98704 | 0,35218 | 0,05 | 0 | -0,06393 | 0,36892 |
| 30 - 50 | -0,01202 | 0,07658 | 0,22207 | 1 | 0,05 | 0 | -0,24158 | 0,21753 |
| 30 - 40 | 0,2027 | 0,07658 | 3,74345 | 0,12119 | 0,05 | 0 | -0,02685 | 0,43225 |

EPM - Erro padrão da média; LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Através da tabela 5 podemos verificar que a maioria dos pares de concentrações de NaOH, diferem significativamente entre si, como comprova o facto de o valor zero não estar contido nos respetivos intervalos de confiança das diferenças das médias. No entanto existem alguns pares de concentrações de NaOH cujas diferenças das médias não são estatisticamente significativas.

Tendo a Anova confirmado a influência da temperatura de tratamento e da concentração de NaOH na perda de peso do material, procedeu-se de seguida à realização de uma regressão linear múltipla que é uma extensão da regressão linear simples, onde existem múltiplas variáveis independentes. É usado para analisar o efeito de mais de uma variável independente x_1, x_2, \dots, x_k na variável dependente y . Para um determinado conjunto de dados $(y, x_1, x_2, \dots, x_k)$, a regressão linear múltipla ajusta o conjunto de dados ao modelo:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_k x_{ki} + \varepsilon_i$$

onde o β_0 é o valor da variável dependente na origem e os parâmetros $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ são chamados de coeficientes parciais (Coelho-Barros, et al., 2008).

Nas tabelas 6 e 7 encontram-se representados os resultados obtidos através da regressão linear múltipla, tomando a perda de peso como variável dependente a temperatura de tratamento e a concentração de NaOH como variáveis independentes.

Tabela 6: Parâmetros da regressão linear múltipla – Perda de peso = f (temperatura, concentração)

| | Valor | Erro padrão | Valor t | Prob> t | 95% LCI | 95% LCS | MEIC |
|---------------------|----------|-------------|-----------|----------|----------|----------|---------|
| Interseção | -4,27185 | 0,25519 | -16,74011 | 0 | -4,77674 | -3,76696 | 0,50489 |
| Temperatura | 0,05796 | 0,00172 | 33,63668 | 0 | 0,05455 | 0,06137 | 0,00341 |
| Concentração | 0,02799 | 0,00172 | 16,28778 | 0 | 0,02459 | 0,03139 | 0,0034 |

LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LCS – Limite superior do intervalo de confiança; MEIC- Margem de erro do intervalo de confiança

Tabela 7: Estatísticas da regressão linear múltipla da perda de peso

| | |
|-------------------------------|---------|
| Número de amostras | 132 |
| Graus de liberdade | 129 |
| Soma dos quadrados do resíduo | 6,4815 |
| R | 0,95412 |
| R ² | 0,91035 |
| R ² Ajustado | 0,90896 |

Obtendo-se o seguinte modelo de regressão linear múltipla:

$$Pp = -4,271 + 0,058 T + 0,028 C \text{ onde } Pp = \text{Perda de peso, } T = \text{Temperatura (}^{\circ}\text{C)} \text{ e } C = \text{Concentração de NaOH (ml/L)}$$

Através das análises da tabela 6 e 7 podemos afirmar que a temperatura é um fator mais determinante na perda de peso das amostras após o tratamento, uma vez que possui um declive superior ao da concentração de NaOH. De notar que o valor de R² é relativamente elevado, demonstrando que o modelo explica cerca de 91% de variância registada na perda de peso.

Realizou-se de seguida um histograma dos resíduos para verificar se os mesmos seguem uma distribuição normal, encontrando-se o mesmo representado da figura 25.

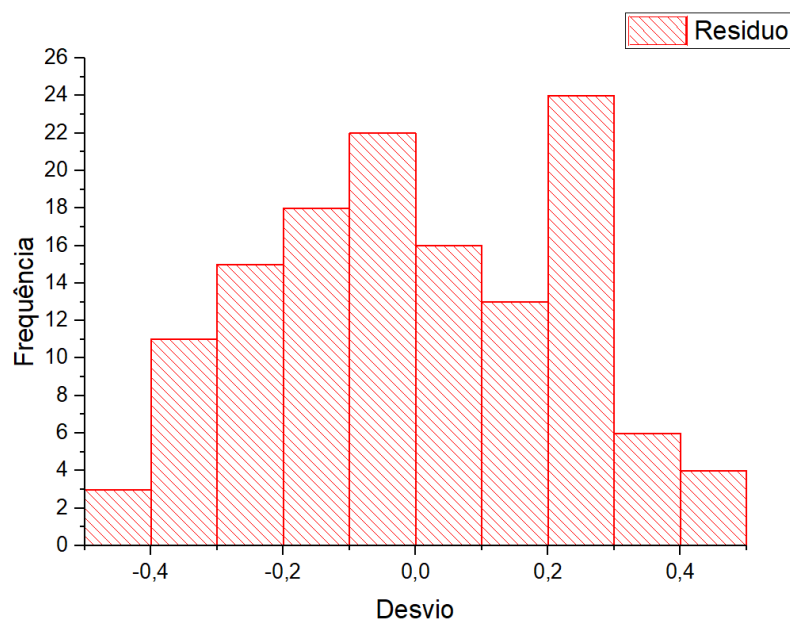


Figura 25: Histograma dos resíduos da perda de peso

Pela análise dos resultados apresentados na figura 25, é possível constatar que os resíduos seguem aproximadamente uma distribuição normal, existindo apenas um ligeiro desfasamento em relação à curva normal teórica no lado direito da distribuição, cumprindo-se assim um dos pressupostos para validação do modelo desenvolvido.

4.2.1.2 Resistência à tração na direção das colunas

A determinação da resistência à tração permite-nos avaliar as propriedades mecânicas das amostras tratadas e daí inferir acerca do grau de degradação sofrida pela mesma comparando os valores obtidos com aqueles que caracterizam a amostra tratada utilizando o processo da empresa.

Na figura 26 encontram-se representados os resultados obtidos nas várias condições de tratamento testadas da resistência à tração na direção das colunas. Em cada uma das boxplot são fornecidos os valores médios, máximos e mínimos, obtidos, bem como a mediana e o espaço interquartil.

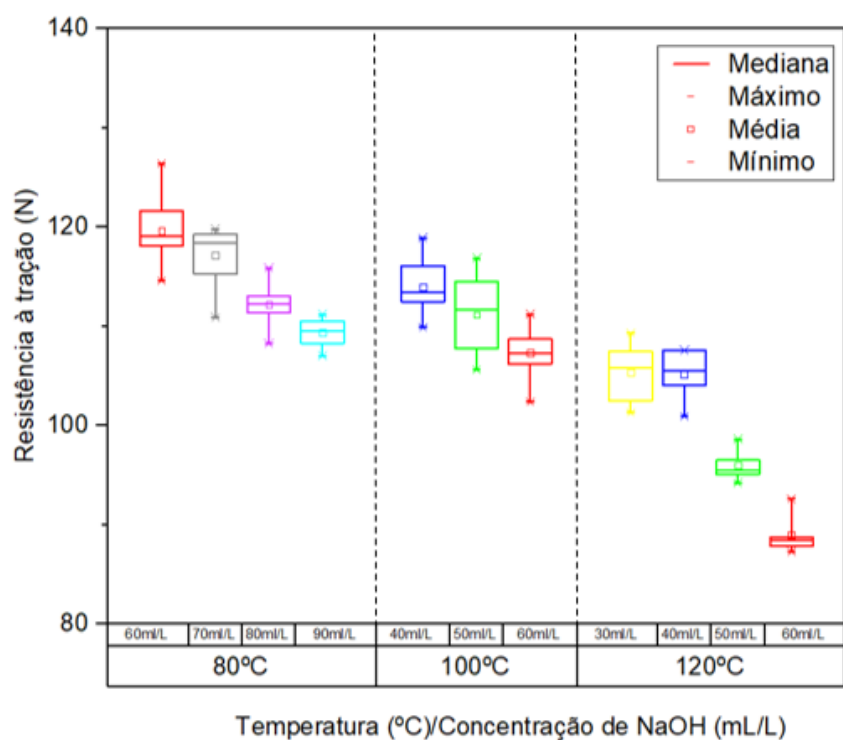


Figura 26: Boxplot dos valores obtidos na avaliação da resistência à tração na direção das colunas

Pela análise dos resultados apresentados na figura 26 podemos verificar que a concentração de soda cáustica usada no tratamento influencia a resistência à tração, verificando-

se que quanto maior a concentração de soda caustica utilizada, menor a resistência à tração obtida, o que indicia que a degradação do material é maior a altas concentrações de NaOH. Comparando uma mesma concentração de NaOH em todas as temperaturas testadas, por exemplo 60 ml/L, verificamos que a resistência à tração na direção das colunas diminui também com o aumento da temperatura, sendo que este resultado ocorre também para todas as outras concentrações de NaOH testadas. Os resultados obtidos estão de acordo com o trabalho realizado por Lai Hong Ha (Hong Ha, et al., 2017) que demonstrou que a resistência à tração no sentido da teia de um tecido constituído por uma fibra celulósica regenerada, viscosa, diminui com a aplicação de um tratamento alcalino.

De seguida realizou-se a análise da variância com dois fatores, com o objetivo de avaliar a significância estatística dos resultados obtidos. Na tabela 8 estão representados os valores obtidos após a realização desse teste.

Tabela 8: Resultados obtidos na análise da variância da resistência à tração na direção das colunas, com dois fatores (temperatura e concentração de NaOH) .

| | GL | Soma dos quadrados | Média quadrada | Valor de F | Valor de P |
|-----------------------|-----|--------------------|----------------|------------|------------|
| Temperatura | 2 | 4821,34022 | 2410,67011 | 275,7759 | 0 |
| Concentração | 6 | 2152,8016 | 358,80027 | 41,04604 | 0 |
| Modelo | 8 | 6281,4305 | 785,17881 | 89,82291 | 0 |
| Erro | 110 | 961,55505 | 8,74141 | – | – |
| Total | 118 | 7242,98555 | – | – | – |
| corrigido | | | | | |
| GL-Graus de liberdade | | | | | |

Através da análise dos valores da tabela 8 podemos constatar que o valor de P é inferior a 0,05, logo inferior ao nível de significância do teste ($\alpha=0,05$) tanto para a concentração de NaOH como para temperatura, o que demonstra que as médias da população das amostras tratadas a diferentes temperaturas e concentrações são significativamente diferentes entre si.

De seguida procedeu-se à realização de um teste de Tukey, que compara as médias tomadas duas a duas, encontrando-se os resultados obtidos representados nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9: Resultados do teste de Tukey para a comparação das médias da resistência à tração na direção das colunas obtidas às diferentes temperaturas de tratamento.

| Pares das Temperaturas | Dif média | EPM | Valor de q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|------------------------|-----------|---------|------------|----------|----------|-----|----------|----------|
| 100 - 80 | -4,00265 | 0,66791 | 8,47508 | 5,76E-08 | 0,05 | 1 | -5,58948 | -2,41582 |
| 120 - 80 | -13,80959 | 0,64948 | 30,06978 | 0 | 0,05 | 1 | -15,3526 | -12,2666 |
| 120 - 100 | -9,80694 | 0,67923 | 20,4189 | 0 | 0,05 | 1 | -11,4207 | -8,19322 |

EPM - Erro padrão da média; LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Através da análise dos resultados apresentados na tabela 9, pode-se afirmar que as médias dos resultados obtidos para as diferentes temperaturas, diferem entre si, devido ao facto de o valor zero não estar contido nos respetivos intervalos de confiança ($\alpha=0,05$). As temperaturas 120 °C e 80°C apresentam maior diferença entre si, o que evidencia uma redução mais significativa da resistência à tração entre estas duas temperaturas.

Na tabela 10 estão representados os resultados do teste de Tukey para as diferentes concentrações de NaOH.

Tabela 10: Resultados do teste de Tukey para a comparação das médias da resistência à tração na direção das colunas obtidas às diferentes concentrações de NaOH testadas.

| Pares das Concentrações | Dif média | EPM | Valor de q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|-------------------------|-----------|---------|------------|----------|----------|-----|----------|----------|
| 80 - 90 | 2,86827 | 1,32857 | 3,05317 | 0,32645 | 0,05 | 0 | -1,12228 | 6,85882 |
| 70 - 90 | 7,85972 | 1,43664 | 7,73701 | 5,86E-06 | 0,05 | 1 | 3,54455 | 12,17489 |
| 70 - 80 | 4,99145 | 1,28206 | 5,50596 | 0,00314 | 0,05 | 1 | 1,14059 | 8,84232 |
| 60 - 90 | 0,22417 | 1,17646 | 0,26947 | 1 | 0,05 | 0 | -3,3095 | 3,75783 |
| 60 - 80 | -2,6441 | 0,98173 | 3,80891 | 0,10972 | 0,05 | 0 | -5,59288 | 0,30467 |
| 60 - 70 | -7,63556 | 1,12368 | 9,6098 | 3,19E-08 | 0,05 | 1 | -11,0107 | -4,26043 |
| 50 - 90 | -5,37829 | 1,24609 | 6,10391 | 6,76E-04 | 0,05 | 1 | -9,12112 | -1,63546 |
| 50 - 80 | -8,24656 | 1,06419 | 10,95899 | 1,38E-08 | 0,05 | 1 | -11,443 | -5,05012 |
| 50 - 70 | -13,23801 | 1,19639 | 15,64826 | 0 | 0,05 | 1 | -16,8315 | -9,64449 |
| 50 - 60 | -5,60246 | 0,86686 | 9,13991 | 8,24E-08 | 0,05 | 1 | -8,20621 | -2,9987 |
| 40 - 90 | 0,7375 | 1,20097 | 0,86845 | 0,99625 | 0,05 | 0 | -2,86979 | 4,34479 |
| 40 - 80 | -2,13077 | 1,01098 | 2,98065 | 0,35559 | 0,05 | 0 | -5,16738 | 0,90585 |
| 40 - 70 | -7,12222 | 1,14931 | 8,76378 | 2,37E-07 | 0,05 | 1 | -10,5744 | -3,67009 |
| 40 - 60 | 0,51333 | 0,80065 | 0,90672 | 0,99524 | 0,05 | 0 | -1,89153 | 2,9182 |
| 40 - 50 | 6,11579 | 0,89985 | 9,61163 | 3,18E-08 | 0,05 | 1 | 3,41296 | 8,81862 |
| 30 - 90 | -3,99583 | 1,29439 | 4,36574 | 0,03978 | 0,05 | 1 | -7,88371 | -0,10795 |
| 30 - 80 | -6,8641 | 1,12035 | 8,66456 | 3,20E-07 | 0,05 | 1 | -10,2292 | -3,49898 |
| 30 - 70 | -11,85556 | 1,24661 | 13,44954 | 2,97E-09 | 0,05 | 1 | -15,5999 | -8,11119 |
| 30 - 60 | -4,22 | 0,93496 | 6,38317 | 3,16E-04 | 0,05 | 1 | -7,02827 | -1,41173 |
| 30 - 50 | 1,38246 | 1,02119 | 1,91451 | 0,82469 | 0,05 | 0 | -1,68485 | 4,44976 |
| 30 - 40 | -4,73333 | 0,96562 | 6,93229 | 6,65E-05 | 0,05 | 1 | -7,63371 | -1,83296 |

EPM - Erro padrão da média; LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Pela análise dos resultados apresentados na tabela 10, pode-se verificar que a maioria dos pares, diferem significativamente entre si, devido ao facto de o valor zero não estar contido no seu intervalo de confiança. No entanto, existem alguns pares cuja diferenças das médias não podem ser consideradas estatisticamente significativas.

Os casos em que tal acontece ocorrem essencialmente nos pares que envolvem concentrações de NaOH que não foram testadas a todas temperaturas de tratamento avaliadas, pelo que seria interessante desenvolver no futuro novos ensaios para confirmar se essa situação se deve ou não a esse facto.

De seguida procedeu-se a uma regressão linear múltipla, com o principal objetivo de analisar o efeito de uma ou mais variáveis independentes, neste caso a temperatura e

concentração, numa variável dependente a resistência à tração. Nas tabelas 11 e 12 estão representados os valores obtidos através da regressão linear múltipla para a resistência à tração da direção das colunas.

Tabela 11: Parâmetros da regressão linear múltipla- Resistência à tração =f (temperatura, concentração).

| | Valor | Erro padrão | Valor de t | Prob> t | 95% LIC | 95% LSC | MEIC |
|---------------------|----------|-------------|------------|----------|----------|----------|---------|
| Interseção | 199,3176 | 3,87598 | 51,4237 | 0 | 191,6407 | 206,9944 | 7,67687 |
| Temperatura | -0,67935 | 0,02666 | -25,4787 | 0 | -0,73216 | -0,62654 | 0,05281 |
| Concentração | -0,40821 | 0,02554 | -15,9847 | 0 | -0,45879 | -0,35763 | 0,05058 |

LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; MEIC- Margem de erro do intervalo de confiança

Tabela 12: Estatísticas da regressão linear múltipla da resistência à tração da direção das colunas

| | |
|--------------------------------------|------------------|
| Número de amostras | 119 |
| Graus de liberdade | 116 |
| Soma do quadrado dos resíduos | 1038,4333 |
| R | 0,92554 |
| R² | 0,85663 |
| R²ajustado | 0,85416 |

Obtendo-se o seguinte modelo de regressão linear múltipla:

RTc=199,32- 0,68 T - 0,41 C onde RTc=Resistência à tração na direção das colunas, T=Temperatura (°C) e C=Concentração de NaOH (ml/L)

Observando os valores do modelo obtido, podemos afirmar que a temperatura é um fator que mais influencia a resistência à tração na direção das colunas, visto que apresenta um declive maior em comparação com o fator da concentração de NaOH.

Em função dos resultados obtidos é possível concluir que o valor do coeficiente R² é relativamente elevado (0,86), sendo capaz de explicar cerca de 86 % da variância registada na resistência à tração na direção das colunas.

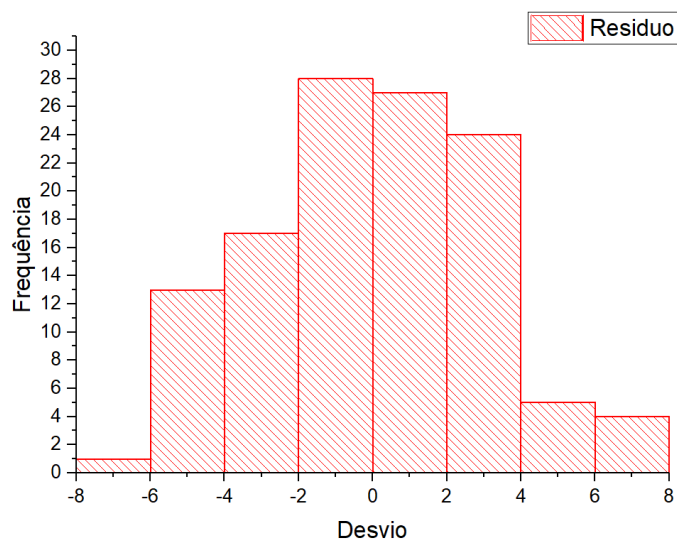


Figura 27: Histograma dos resíduos do modelo de regressão múltipla na resistência à tração da direção das colunas=f (temperatura, concentração de NaOH)

A distribuição dos resíduos do modelo encontra-se representada no histograma na figura 27, sendo possível concluir que a mesma apresenta uma distribuição consistente com a da distribuição teórica, normal, cumprindo-se os pressupostos para a validação do modelo desenvolvido.

4.2.1.3 Resistência à tração na direção das fileiras

As malhas são constituídas por colunas e fileiras, razão pela qual se mediu também a resistência à tração na direção das fileiras, encontrando-se os valores obtidos representados na figura 28, em cada uma das boxplot são fornecidos os valores médios, máximos e mínimos, obtidos, bem como a mediana e o espaço interquartil.

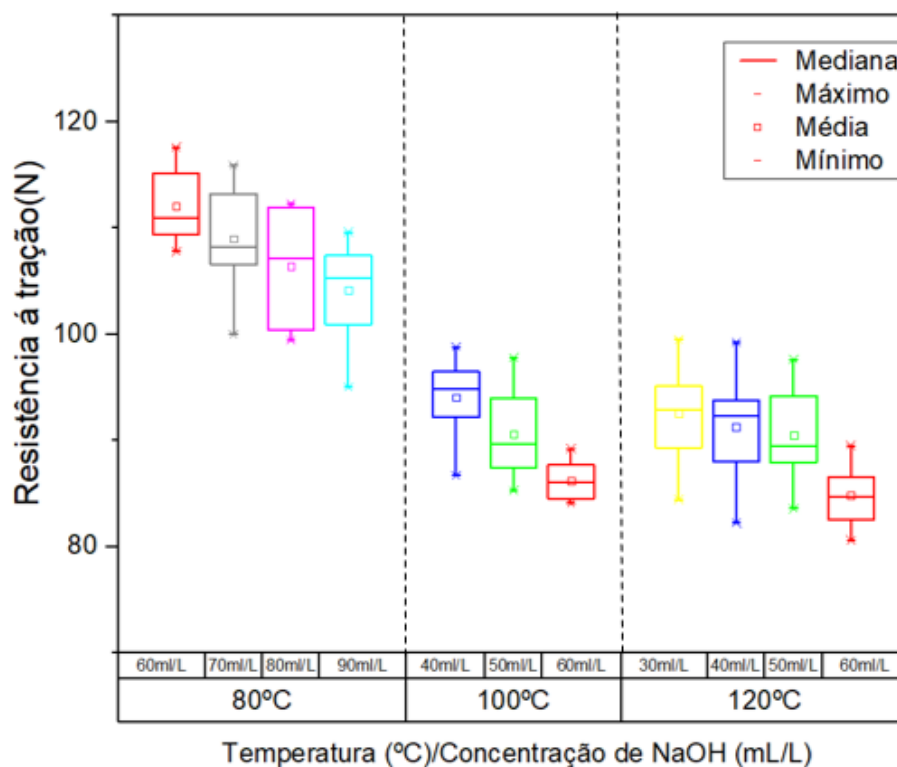


Figura 28: Boxplot dos valores obtidos na avaliação da resistência à tração na direção das fileiras

Os resultados apresentados na figura 28 evidenciam que a resistência à tração na direção das fileiras tem um comportamento análogo ao verificado na direção as colunas, ou seja, para cada uma das temperaturas testadas verifica-se que à medida que a concentração de NaOH aumenta, a resistência à tração diminui. Os resultados obtidos estão de acordo com o trabalho realizado por Lai Hong Ha (Hong Ha, et al., 2017) que demonstrou que a resistência à tração no sentido da trama de um tecido constituído por uma fibra celulósica regenerada, viscose, diminui com a aplicação de um tratamento alcalino. Verifica-se, no entanto, que à temperatura de 120 °C essa tendência não é tão perceptível, em especial no caso das concentrações de NaOH mais baixas.

No sentido de avaliar o significado estatístico das diferenças percebidas realizou-se posteriormente uma análise da variância com dois fatores que examina o efeito de dois fatores, neste caso a temperatura e a concentração de NaOH, na variável dependente, que neste caso é a resistência à tração na direção das fileiras, estando os resultados obtidos representados na tabela 13.

Tabela 13: Anova- Análise da variância da resistência à tração (fileiras) com 2 fatores (Temperatura e concentração de NaOH)

| | GL | Soma dos quadrados | Média quadrada | Valor F | Valor P |
|-----------------|-----|--------------------|----------------|----------|----------|
| Temperatura | 2 | 5293,00171 | 2646,50086 | 166,4331 | 0 |
| Concentração | 6 | 1247,77678 | 207,9628 | 13,07836 | 1,83E-11 |
| Modelo | 8 | 10163,27895 | 1270,40987 | 79,89353 | 0 |
| Erro | 126 | 2003,56209 | 15,90129 | – | – |
| Total corrigido | 134 | 12166,84104 | – | – | – |

GL- Graus de liberdade

Através da análise dos valores apresentados na tabela 13 podemos constatar que o valor P é inferior a 0,05, portanto inferior ao nível de significância do teste ($\alpha=0,05$), tanto para a concentração como para temperatura, o que demonstra que as médias da população das amostras tratadas a diferentes temperaturas e concentrações são significativamente diferentes entre si.

Com o objetivo de comparar entre si as médias de todos os pares de amostras tratadas a diferentes temperaturas e concentrações de NaOH realizou-se o *teste de Tukey*. Na tabela 14 encontram-se representados os resultados obtidos na comparação entre si das médias das amostras tratadas às diferentes temperaturas testadas.

Tabela 14: Teste de Tukey- Resistência à tração (fileiras) vs Temperatura de tratamento

| Pares das Temperaturas | Dif médias | EPM | Valor Q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|------------------------|------------|---------|----------|---------|----------|-----|---------|----------|
| 100 - 80 | -17,35953 | 0,91514 | 26,82645 | 0 | 0,05 | 1 | -19,53 | -15,189 |
| 120 - 80 | -18,25719 | 0,82295 | 31,3746 | 0 | 0,05 | 1 | -20,209 | -16,3054 |
| 120 - 100 | -0,89766 | 0,83623 | 1,51811 | 0,53226 | 0,05 | 0 | -2,881 | 1,08567 |

EPM - Erro padrão da média; LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Pela análise dos resultados apresentados na tabela 14 pode-se afirmar que as diferenças entre as médias das amostras tratadas a 80°C, 100°C e 120°C são estatisticamente significativas, uma vez que o valor zero não está contido no seu intervalo de confiança. No entanto,

a diferença das médias das amostras tratadas a 120 °C e 100 °C não são estatisticamente significativas.

Os resultados obtidos na comparação das médias das amostras tratadas a diferentes concentrações de NaOH encontram-se representados da tabela 15.

Tabela 15: Teste de Tukey- Resistência à tração (fileiras) vs concentração de NaOH

| Pares das Concentrações | Dif médias | EPM | Valor q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|-------------------------|------------|---------|----------|----------|----------|-----|----------|----------|
| 80 - 90 | 2,30273 | 1,74233 | 1,86908 | 0,84063 | 0,05 | 0 | -2,91818 | 7,52363 |
| 70 - 90 | 4,87273 | 1,8529 | 3,71908 | 0,12591 | 0,05 | 0 | -0,67951 | 10,42497 |
| 70 - 80 | 2,57 | 1,8915 | 1,9215 | 0,82239 | 0,05 | 0 | -3,09792 | 8,23792 |
| 60 - 90 | -11,75622 | 1,36529 | 12,17746 | 4,07E-08 | 0,05 | 1 | -15,8473 | -7,6651 |
| 60 - 80 | -14,05895 | 1,41725 | 14,02888 | 1,85E-08 | 0,05 | 1 | -18,3057 | -9,81215 |
| 60 - 70 | -16,62895 | 1,55117 | 15,16078 | 1,57E-08 | 0,05 | 1 | -21,277 | -11,9809 |
| 50 - 90 | -13,62382 | 1,41205 | 13,64468 | 3,49E-08 | 0,05 | 1 | -17,8551 | -9,39259 |
| 50 - 80 | -15,92655 | 1,46234 | 15,40236 | 1,51E-08 | 0,05 | 1 | -20,3085 | -11,5446 |
| 50 - 70 | -18,49655 | 1,59248 | 16,42604 | 1,27E-08 | 0,05 | 1 | -23,2684 | -13,7247 |
| 50 - 60 | -1,8676 | 0,98325 | 2,68619 | 0,48456 | 0,05 | 0 | -4,81392 | 1,07871 |
| 40 - 90 | -11,53127 | 1,44278 | 11,30293 | 4,45E-08 | 0,05 | 1 | -15,8546 | -7,20795 |
| 40 - 80 | -13,834 | 1,49204 | 13,11241 | 3,70E-08 | 0,05 | 1 | -18,3049 | -9,36308 |
| 40 - 70 | -16,404 | 1,61979 | 14,3221 | 1,77E-08 | 0,05 | 1 | -21,2577 | -11,5503 |
| 40 - 60 | 0,22495 | 1,02689 | 0,30979 | 0,99999 | 0,05 | 0 | -2,85215 | 3,30204 |
| 40 - 50 | 2,09255 | 1,08829 | 2,71924 | 0,46928 | 0,05 | 0 | -1,16852 | 5,35362 |
| 30 - 90 | -11,60584 | 1,60667 | 10,21565 | 1,74E-08 | 0,05 | 1 | -16,4203 | -6,79144 |
| 30 - 80 | -13,90857 | 1,65104 | 11,91351 | 4,18E-08 | 0,05 | 1 | -18,8559 | -8,9612 |
| 30 - 70 | -16,47857 | 1,76733 | 13,18609 | 3,67E-08 | 0,05 | 1 | -21,7744 | -11,1827 |
| 30 - 60 | 0,15038 | 1,2467 | 0,17058 | 1 | 0,05 | 0 | -3,58538 | 3,88613 |
| 30 - 50 | 2,01798 | 1,29774 | 2,1991 | 0,71091 | 0,05 | 0 | -1,87071 | 5,90668 |
| 30 - 40 | -0,07457 | 1,33111 | 0,07923 | 1 | 0,05 | 0 | -4,06327 | 3,91412 |

EPM - Erro padrão da média; LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Através da análise dos resultados apresentados na tabela 15 é possível constatar que a maioria dos pares de concentração são significativamente diferentes, uma vez que o valor não está contido no seu intervalo de confiança. No entanto existe alguns pares que não são significativamente diferentes, tal como comprova o valor Sig e o facto de o seu intervalo de confiança conter o valor zero.

Com o objetivo de correlacionar o efeito das duas variáveis independentes, neste caso a temperatura e concentração, com a variável dependente, neste caso a resistência à tração na

direção das fileiras realizou-se uma regressão linear múltipla. Os parâmetros e estatísticas do teste realizado encontram-se representados nas tabelas 16 e 17.

Tabela 16: Regressão linear múltipla- Resistência à tração (fileiras)=f(temperatura, concentração de NaOH)

| | Valor | Erro padrão | Valor T | Prob> t | 95% LIC | 95% LSC | MEIC |
|---------------------|----------|-------------|-----------|---------|-----------|-----------|----------|
| Interseção | 151,6488 | 6,64053 | 22,83685 | 0 | 138,51318 | 164,78443 | 13,13563 |
| Temperatura | -0,49942 | 0,04467 | -11,18081 | 0 | -0,58778 | -0,41106 | 0,08836 |
| Concentração | -0,09387 | 0,04495 | -2,08822 | 0,0387 | -0,18279 | -0,00495 | 0,08892 |

LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; MEIC- Margem de erro do intervalo de confiança

Tabela 17: Estatísticas da regressão linear múltipla resistência à tração na direção das fileiras=f(temperatura, concentração de NaOH)

| | |
|--------------------------------------|-------------------|
| Número de amostras | 135 |
| Graus de liberdade | 132 |
| Soma do quadrado dos resíduos | 4888,10716 |
| R | 0,77346 |
| R² | 0,59824 |
| R²ajustado | 0,59216 |

Obtendo-se o seguinte modelo de regressão linear múltipla:

$$RTf = 151,65 - 0,50 T - 0,09 C \quad \text{onde } RTf=\text{Resistência à tração na direção das fileiras,} \\ T=\text{Temperatura (}^{\circ}\text{C)} \text{ e } C=\text{Concentração de NaOH (ml/L)}$$

Observando os valores obtidos podemos afirmar que a temperatura é o fator que mais influência a resistência à tração na direção das fileiras, tal como acontece no caso das colunas, visto que apresenta um declive maior em comparação com o fator da concentração.

De realçar também o facto de o declive associado ao fator concentração ser neste caso muito baixo (0,094); indiciando que este fator poderá ter um reduzido impacto na variável dependente que neste caso é a resistência à rutura na direção das fileiras.

Esta poderá ser a razão pela qual o valor de coeficiente de correlação R² é bastante inferior ao encontrado no modelo de regressão desenvolvido para a avaliação da resistência à rutura na

direção das fileiras, uma vez que neste caso o modelo explica cerca de 60% da variância registrada na variável dependente.

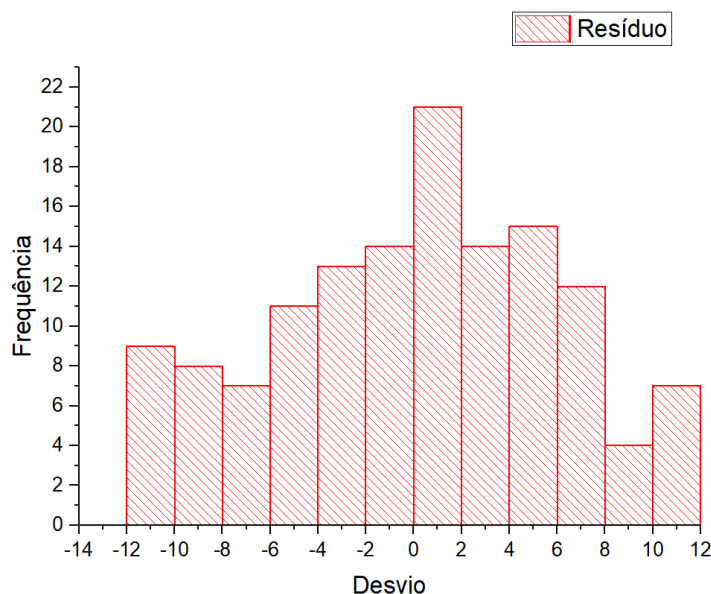


Figura 29: Histograma dos resíduos do modelo de correlação múltipla resistência á tração da direção das fileiras=f (Temperatura, concentração de NaOH)

O histograma apresentado na figura 29, apresenta uma distribuição dos resíduos consistente com uma distribuição normal, cumprindo dessa forma um dos pressupostos para validação do modelo.

4.2.1.4 Coeficiente de atrito

O coeficiente de atrito é um parâmetro muito importante na avaliação objetiva de um fator usualmente conhecido por toque, de difícil definição e medição, mas que está intimamente associado ao nível de conforto proporcionado pelos materiais têxteis quando existe contacto entre a superfície têxtil e a pele do utilizador.

Os resultados obtidos na avaliação do coeficiente de atrito encontram-se representados na figura 30, em cada uma das boxplot são fornecidos os valores médios, máximos e mínimos, obtidos, bem como a mediana e o espaço interquartil.

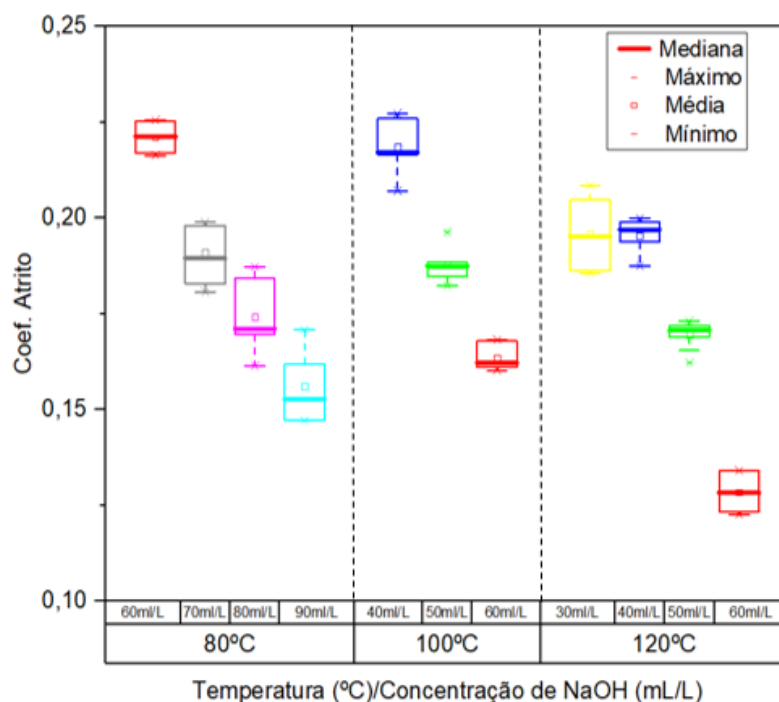


Figura 30: Boxplot dos valores obtidos na avaliação do coeficiente de atrito.

Pela análise dos resultados apresentados na figura 30, verifica-se que o coeficiente de atrito diminui gradualmente à medida que a concentração de NaOH aumenta, indiciando uma melhoria do toque no substrato tratado. É também possível constatar que para uma mesma concentração de NaOH, o coeficiente de atrito diminui com o aumento da temperatura de tratamento.

De seguida, com o objetivo de avaliar a significância estatística dos resultados obtidos realizou-se a análise da variância com dois fatores que examina o efeito de dois fatores (temperatura de tratamento e concentração de NaOH) numa variável dependente (coeficiente de atrito), encontrando-se os resultados obtidos representados na tabela 18.

Tabela 18: Anova- Análise da variância do coeficiente de atrito com 2 fatorias (Temperatura e concentração de NaOH)

| | GL | Soma dos quadrados | Média quadrada | Valor de F | Valor de P |
|-----------------|----|--------------------|----------------|------------|------------|
| Temperatura | 2 | 0,02276 | 0,01138 | 221,7356 | 0 |
| Concentração | 6 | 0,03877 | 0,00646 | 125,8853 | 0 |
| Modelo | 8 | 0,04219 | 0,00527 | 102,7499 | 0 |
| Erro | 59 | 0,00303 | 5,13E-05 | – | – |
| Total corrigido | 67 | 0,04522 | – | – | – |

GL- Graus de liberdade

Pela análise dos resultados apresentados na tabela 18, verifica-se que o valor P é inferior 0,05 tanto para o factor concentração como para o fator temperatura, logo inferior ao nível de significância do teste ($\alpha=0,05$) em ambos casos, o que demonstra que as médias da população das amostras tratadas a diferentes temperaturas e concentrações são significativamente diferentes entre si.

Posteriormente realizou-se o teste de Tukey para comparar duas a duas as diferenças das médias com o objetivo de identificar aquelas que diferem significativamente entre si. Na tabela 19 encontram-se representados os resultados obtidos no teste Tukey para a comparação das médias obtidas às diferentes temperaturas de tratamento testadas.

Tabela 19: Teste de Tukey- Coeficiente de atrito vs Temperatura de tratamento

| Pares das Temperaturas | Dif médias | EPM | Valor q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|------------------------|------------|---------|----------|----------|----------|-----|----------|----------|
| 100 - 80 | 0,00696 | 0,00223 | 4,406 | 0,00786 | 0,05 | 1 | 0,00159 | 0,01233 |
| 120 - 80 | -0,01051 | 0,00203 | 7,3309 | 8,22E-06 | 0,05 | 1 | -0,01539 | -0,00564 |
| 120 - 100 | -0,01747 | 0,0022 | 11,24826 | 0 | 0,05 | 1 | -0,02275 | -0,01219 |

EPM - Erro padrão da média; LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Observando a tabela 19, verifica-se que todos os pares apresentam diferenças das médias significativamente entre si, visto que o valor zero não está incluído no respetivo intervalo de confiança.

Os resultados obtidos na comparação das médias das amostras tratadas a diferentes concentrações de NaOH encontram-se representados da tabela 20.

Tabela 20: Teste de Tukey- Coeficiente de atrito vs Concentração de NaOH

| Pares das Concentrações | Dif médias | EPM | Valor de q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|-------------------------|------------|---------|------------|----------|----------|-----|-----------|----------|
| 70 - 60 | 0,0263 | 0,00322 | 11,55982 | 3,62E-08 | 0,05 | 1 | 0,01648 | 0,03612 |
| 80 - 60 | 0,00954 | 0,0034 | 3,96371 | 0,092 | 0,05 | 0 | -8,49E-04 | 0,01992 |
| 80 - 70 | -0,01676 | 0,00399 | 5,94805 | 0,00165 | 0,05 | 1 | -0,02893 | -0,0046 |
| 90 - 60 | -0,00849 | 0,00322 | 3,73009 | 0,13345 | 0,05 | 0 | -0,01831 | 0,00133 |
| 90 - 70 | -0,03479 | 0,00383 | 12,8461 | 2,95E-08 | 0,05 | 1 | -0,04647 | -0,0231 |
| 90 - 80 | -0,01802 | 0,00399 | 6,39409 | 5,74E-04 | 0,05 | 1 | -0,03019 | -0,00586 |
| 40 - 60 | 0,04345 | 0,00277 | 22,16246 | 0 | 0,05 | 1 | 0,03498 | 0,05191 |
| 40 - 70 | 0,01715 | 0,00346 | 6,99997 | 1,28E-04 | 0,05 | 1 | 0,00657 | 0,02772 |
| 40 - 80 | 0,03391 | 0,00364 | 13,18892 | 2,80E-08 | 0,05 | 1 | 0,02281 | 0,04501 |
| 40 - 90 | 0,05193 | 0,00346 | 21,20187 | 0 | 0,05 | 1 | 0,04136 | 0,0625 |
| 50 - 60 | 0,01147 | 0,00259 | 6,27599 | 7,63E-04 | 0,05 | 1 | 0,00358 | 0,01937 |
| 50 - 70 | -0,01482 | 0,00332 | 6,32165 | 6,84E-04 | 0,05 | 1 | -0,02495 | -0,0047 |
| 50 - 80 | 0,00194 | 0,0035 | 0,78457 | 0,99778 | 0,05 | 0 | -0,00873 | 0,01261 |
| 50 - 90 | 0,01996 | 0,00332 | 8,51175 | 2,52E-06 | 0,05 | 1 | 0,00984 | 0,03008 |
| 50 - 40 | -0,03197 | 0,00289 | 15,66299 | 1,74E-08 | 0,05 | 1 | -0,04078 | -0,02316 |
| 30 - 60 | 0,03132 | 0,0034 | 13,01888 | 2,87E-08 | 0,05 | 1 | 0,02093 | 0,0417 |
| 30 - 70 | 0,00502 | 0,00399 | 1,78078 | 0,86737 | 0,05 | 0 | -0,00715 | 0,01719 |
| 30 - 80 | 0,02178 | 0,00414 | 7,44768 | 4,09E-05 | 0,05 | 1 | 0,00916 | 0,03441 |
| 30 - 90 | 0,0398 | 0,00399 | 14,12291 | 2,39E-08 | 0,05 | 1 | 0,02764 | 0,05197 |
| 30 - 40 | -0,01213 | 0,00364 | 4,71649 | 0,02354 | 0,05 | 1 | -0,02322 | -0,00103 |
| 30 - 50 | 0,01984 | 0,0035 | 8,02765 | 9,00E-06 | 0,05 | 1 | 0,00917 | 0,03051 |

EPM - Erro padrão da média; LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Na tabela 20 encontram-se representados os resultados do teste de Tukey para o fator concentração de NaOH verificando-se que as diferenças das médias entre a maioria dos pares de concentrações são estatisticamente significativas para um nível de significância $\alpha=0,05$, uma vez que valor zero não se encontra incluído no seu intervalo de confiança. No entanto, existem alguns pares que não apresentam diferenças de médias estatisticamente significativas. Uma análise mais detalhada dos resultados apresentados na tabela 20 permite concluir que a maioria dos pares que apresentam diferenças das médias sem significado estatístico para um nível de significância $\alpha=0,05$, integram concentrações que não foram testadas a todas temperaturas analisadas. Assim, seria interessante complementar o estudo no futuro, realizando ensaios adicionais para comparar os resultados agora obtidos.

Uma vez comprovada pelos resultados da Anova, a influência da temperatura e da concentração de NaOH no coeficiente de atrito do material, desenvolveu-se um modelo de regressão linear múltipla cujos resultados se encontram apresentados nas tabelas 21 e 22.

Tabela 21: Regressão linear múltipla- Coeficiente de atrito=f (Temperatura, concentração de NaOH)

| | Valor | Erro padrão | Valor t | Prob> t | 95% LIC | 95% LSC | MEIC |
|--------------|----------|-------------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| Interseção | 0,48479 | 0,01739 | 27,87487 | 0 | 0,45005 | 0,51952 | 0,03473 |
| Temperatura | -0,00185 | 1,16E-04 | -15,88786 | 0 | -0,00208 | -0,00162 | 2,32E-04 |
| Concentração | -0,00206 | 1,15E-04 | -17,85022 | 0 | -0,00229 | -0,00183 | 2,30E-04 |

LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; MEIC- Margem de erro do intervalo de confiança

Tabela 22: Estatísticas da regressão linear múltipla coeficiente de atrito=f (temperatura, concentração de NaOH)

| | |
|---------------------------------|---------|
| Número de amostras | 68 |
| Graus de liberdade | 65 |
| Soma dos quadrados dos resíduos | 0,00742 |
| R | 0,91433 |
| R ² | 0,83599 |
| R ² ajustado | 0,83095 |

Obteve-se o seguinte modelo de regressão linear múltipla:

CA= 0,485-0,00185 T-0,00206 C onde CA= Coeficiente de atrito, T=Temperatura (°C) e C=Concentração de NaOH (ml/L)

Através dos resultados apresentados na tabela 21 é possível perceber que os fatores temperatura de tratamento e concentração de NaOH exercem uma ação com intensidade bastante similar na alteração do coeficiente de atrito dos materiais tratados, apesar de ligeiramente superior no caso da concentração de NaOH, uma vez que, em termos absolutos, o declive deste fator (-0,00206) é ligeiramente superior ao associado ao fator temperatura (-0,00185). De realçar que

também neste caso o declive negativo indicia uma redução do coeficiente de atrito com o aumento dos fatores integrados no modelo (Temperatura e concentração de NaOH).

Pela análise dos resultados apresentados na tabela 22 é também possível concluir que o modelo desenvolvido apresenta um coeficiente de correlação R^2 de 0,836, o que indica que o mesmo consegue explicar cerca de 84% da variância registada no coeficiente de atrito.

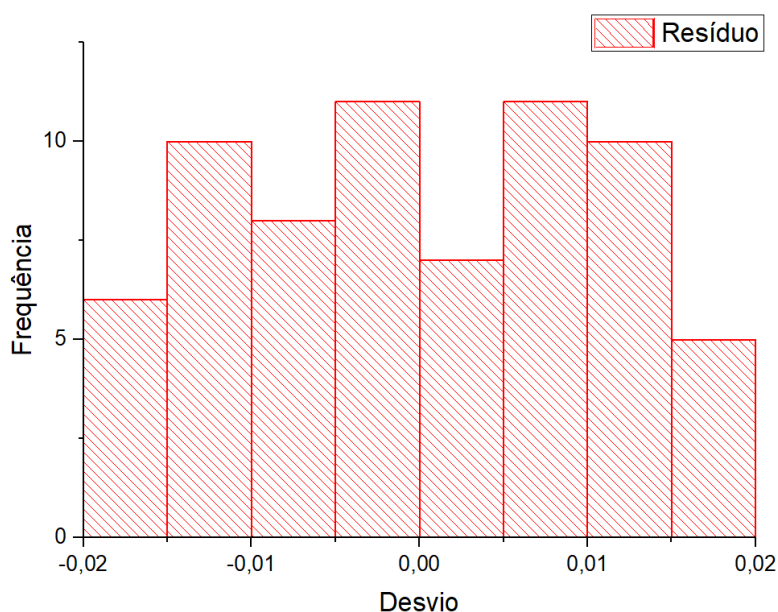


Figura 31: Histograma dos resíduos do modelo de correlação múltipla coeficiente de atrito= f (temperatura, concentração de NaOH)

O histograma apresentado na figura 31, apresenta a distribuição dos resíduos do modelo de regressão múltipla desenvolvido, sendo possível perceber que a mesma segue aproximadamente a forma da curva da distribuição normal, embora com alguns desvios nas suas extremidades, confirmando assim um dos pressupostos necessários para a validação do modelo.

4.2.1.5 Cair do material (“Drapé”)

O “drapé” do material está diretamente associado à sua rigidez ou maleabilidade, sendo um fator importante a considerar nos materiais destinados à produção de vestuário, em especial quando os mesmos se encontram em contacto com a pele, uma vez que influencia a sensação de conforto percebida pelo seu utilizador. Na tabela 23 e da figura 32 encontram-se representados os valores obtidos para o teste do fator “drapé” para as diferentes temperaturas de tratamento e concentrações de NaOH testadas.

Tabela 23: Resultados obtidos na determinação do “drapé”.

| Temperatura (°C) | Concentração de NaOH (g/L) | “Drapé” |
|------------------|----------------------------|---------|
| 80 | 90 | 0,1058 |
| | 80 | 0,1222 |
| | 70 | 0,1337 |
| | 60 | 0,1347 |
| 100 | 60 | 0,1099 |
| | 50 | 0,1212 |
| | 40 | 0,1326 |
| 120 | 60 | 0,1181 |
| | 50 | 0,1202 |
| | 40 | 0,1643 |
| | 30 | 0,1675 |

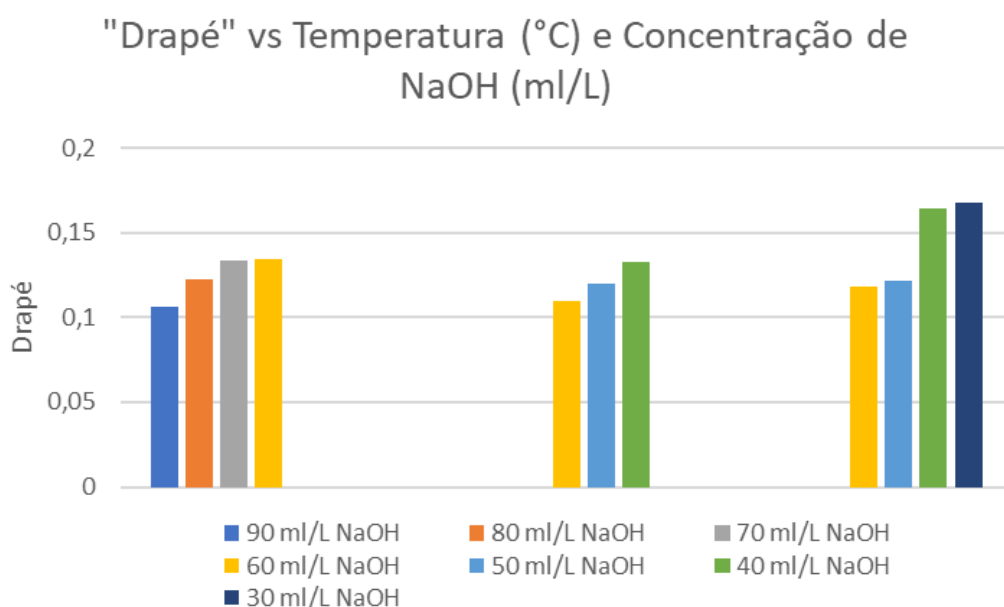


Figura 32: Resultados obtidos do “Drapé” vs temperatura (°C) e concentração de NaOH (ml/L)

Os resultados obtidos indiciam que o fator “drapé” tende a diminuir com o aumento da concentração de NaOH utilizada no tratamento, podendo concluir-se que a rigidez do material evolui no mesmo sentido, permitindo que o mesmo se adapte com mais facilidade ao corpo do utilizador, tornando o vestuário mais confortável e prático.

Relativamente à influência da temperatura no fator “drapé”, os resultados apresentados parecem indicar alguma variabilidade. Assim verifica-se que para a concentração de 60 ml/L de NaOH o aumento da temperatura de tratamento conduz a uma redução do fator “drapé”, enquanto

que para uma concentração de 40 ml/L NaOH o aumento da temperatura produz resultados opostos.

Dado o facto de ser impossível retirar conclusões objetivas relativamente a este fator, será importante que no futuro se aprofunde o estudo da influência da temperatura de tratamento no cair do material.

4.2.2 Fibrilação

O principal objetivo do trabalho desenvolvido consistiu na otimização do processo para produzir o efeito de fibrilação. No entanto este propósito não foi inteiramente obtido através dos ensaios anteriores uma vez que o nível de fibrilação produzido se revelou muito reduzido. De modo a provocar um efeito mais acentuado foram realizados ensaios utilizando razões de banho 1:100, de forma a permitir uma ação abrasiva mais intensa das esferas metálicas sobre o material. Para aumentar o contacto do material com as paredes do porta-materiais decidiu-se também reduzir o tamanho da amostra e consequentemente o volume de banho, para que o primeiro pudesse circular mais livremente no interior do porta-materiais. Na tabela 24 apresentam-se as condições em que os ensaios foram realizados.

Tabela 24: Condições utilizadas nos ensaios destinados a promover uma fibrilação mais intensa do material.

| Temperatura °C | NaOH 50% (ml/L) | Sera Foam M- EO (g/L) | Número de esferas | Tempo de tratamento (min) |
|----------------|--------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------------|
| 25 | 40 | 1,5 | 20 | 90 |
| | 60 | | | |
| | 90 | | | |
| 40 | 40 | | | |
| | 60 | | | |
| | 90 | | | |
| 60 | 40 | | | |
| | 60 | | | |
| | 90 | | | |
| 80 | 40 | | | |
| | 60 | | | |
| | 90 | | | |
| 100 | 40 | | | |
| | 60 | | | |
| | 90 | | | |

Após a realização dos ensaios, verificou-se que a degradação das fibras era substancialmente mais acentuada do que a verificada nos ensaios realizados com razão de banho 1:10 a temperatura e concentração de NaOH análogas, tal como se pode constatar pela análise das figuras 33,34 e 35 nas quais se observa que as amostras tratadas a 100 °C com uma razão de banho 1:100 apresentam danos visíveis, o mesmo não acontecendo nas amostras análogas realizadas com razão de banho 1:10.



Figura 33: Amostra tratada com 90 ml/L de NaOH a 100 °C razão de banho 1:100 e 1:10



Figura 34: Amostra tratada com 60ml/L de NaOH a 100 °C razão de banho 1:100 e 1:10



Figura 35: Amostra tratada com 40ml/L de NaOH a 100 °C razão de banho 1:100 e 1:10

Face aos resultados obtidos, tornou-se imprescindível clarificar se a degradação excessiva das amostras tratadas se devia à utilização de razões de banho mais altas ou antes a um incremento excessivo da ação abrasiva, exercida pelas esferas metálicas sobre o material e do contacto deste com as paredes dos portas-materiais da máquina na qual se realizou o tratamento.

Assim, desenvolveu-se um novo conjunto de ensaios destinados a avaliar a influência da razão de banho quer no índice de fibrilação obtido, quer na degradação do material.

Todos ensaios foram realizados à temperatura de 100 °C e com uma concentração de NaOH de 90ml/L, fazendo variar a razão de banho entre 1:5 e 1:100, mas mantendo constante o volume da solução de tratamento (tabela 25). Para avaliar o grau de degradação induzido no material por cada um dos tratamentos, avaliou-se a percentagem de perda de peso em cada caso, tendo os resultados obtidos sido aqueles que se apresentam na figura 36.

Tabela 25: Condições utilizadas na avaliação da influência da razão de banho na degradação do material.

| Temperatura (°C) | Razão de banho | Concentração de NaOH 50% (ml/L) | Concentração do Sera Foam M-EO (g/L) | Número de esferas | Tempo de tratamento (min) |
|------------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------|---------------------------|
| 100 | 1:5 | 90 | 1,5 | 20 | 90 |
| | 1:10 | | | | |
| | 1:20 | | | | |
| | 1:50 | | | | |
| | 1:100 | | | | |

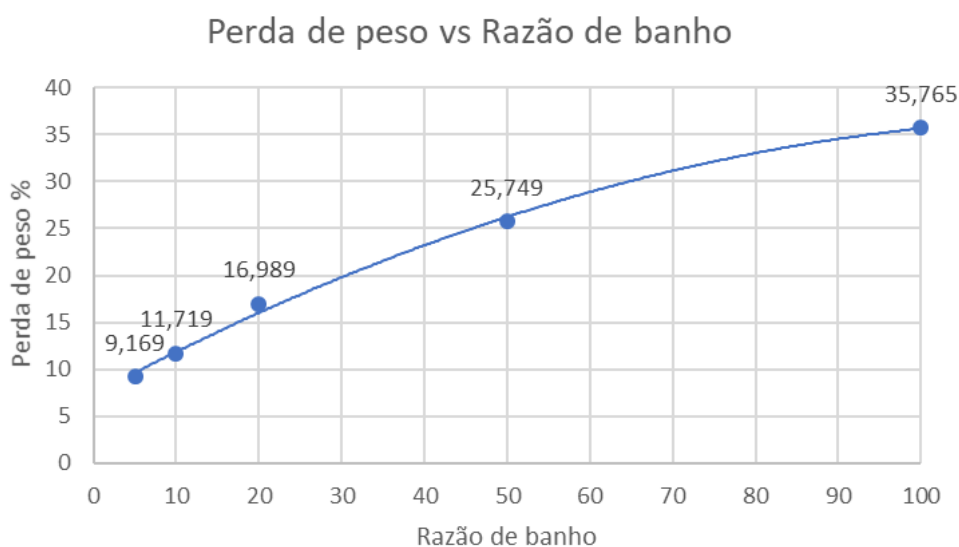


Figura 36: Percentagem de perda de peso vs razão de banho

Observando os resultados obtidos da figura 36 constata-se que à medida que a razão de banho aumenta, o grau de degradação do material vai também aumentando, traduzido numa significativa perda de peso que, para razões de banho 1:100 atingem valores próximos 40%.

Uma análise microscópica das amostras tratadas nas diversas condições permitiu ainda verificar que o índice de fibrilação aumenta também com o aumento da razão de banho até 1:50.

Assim, optou-se por realizar um novo conjunto de ensaios destinados a avaliar a influência da concentração de NaOH e da temperatura de tratamento no índice de fibrilação produzido, tendo os mesmos sido desenvolvidos com uma razão de banho de 1:50, nas condições descritas na tabela 26.

***Tabela 26:** Ensaios realizados para avaliar a influência da temperatura e da concentração de NaOH no índice de fibrilação.*

| Temperatura (°C) | Concentração de NaOH 50% (ml/L) | Sera foam M-EO (g/L) | Número de esferas | Tempo de tratamento (min) |
|------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------|---------------------------|
| 60 | 40 | 1,5 | 20 | 90 |
| | 50 | | | |
| | 60 | | | |
| | 70 | | | |
| | 80 | | | |
| | 90 | | | |
| 80 | 40 | | | |
| | 50 | | | |
| | 60 | | | |
| | 70 | | | |
| | 80 | | | |
| | 90 | | | |
| 100 | 40 | | | |
| | 50 | | | |
| | 60 | | | |
| | 70 | | | |
| | 80 | | | |
| | 90 | | | |

Os índices de fibrilação produzidos em cada uma das condições descritas na tabela 26 encontram-se representados da figura 37, em cada uma das boxplot são fornecidos os valores médios, máximos e mínimos, obtidos, bem como a mediana e o espaço interquartil.

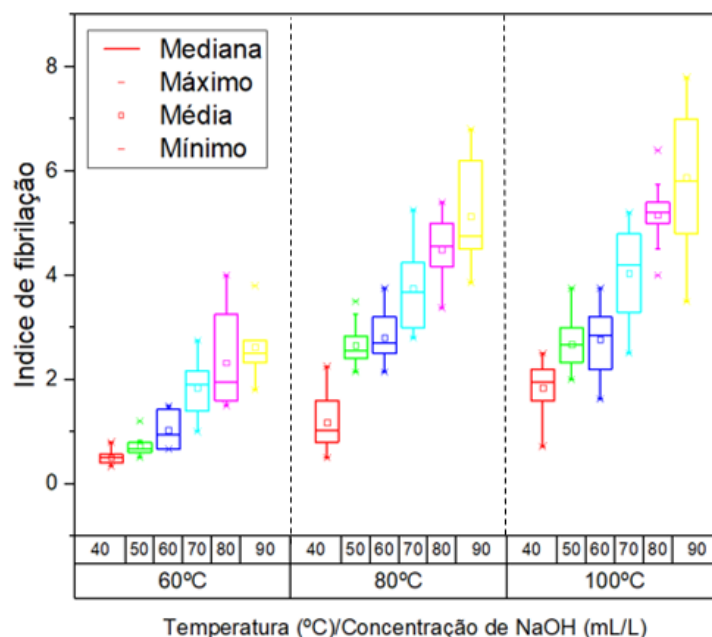


Figura 37: Boxplot dos valores obtidos na variação do índice de fibrilação.

Através da análise dos resultados apresentados na figura 37, podemos afirmar que á medida que a concentração de NaOH aumenta, o índice de fibrilação também aumenta. Observa-se também que para uma mesma concentração de NaOH, um aumento de temperatura de tratamento provoca de uma forma geral um aumento do índice de fibrilação, sendo, no entanto, esse facto mais perçetível nas temperaturas de 60 e 80 °C. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos realizados por Wangsun Zhang ((Zhang, et al., 2004) (Zhang, et al., 2005) onde se verifica um aumento da fibrilação da fibra celulósica regenerada *lyocell*, quando a concentração de NaOH aumenta e também com o aumento da temperatura.

Procedeu-se de seguida á análise da variância com dois fatores para avaliar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos realizados às diversas temperaturas e concentrações de NaOH testadas, encontrando-se os resultados obtidos apresentados da tabela 27.

Tabela 27: Anova-Análise da variância do índice de fibrilação com 2 fatores (Temperatura e concentração de NaOH)

| | GL | Soma dos quadrados | Média quadrada | Valor de F | Valor de P |
|-----------------|-----|--------------------|----------------|------------|------------|
| Concentração | 5 | 244,72717 | 48,94543 | 91,63875 | 0 |
| Temperatura | 2 | 167,01459 | 83,5073 | 156,3477 | 0 |
| Modelo | 7 | 409,81424 | 58,54489 | 109,6115 | 0 |
| Erro | 171 | 91,3333 | 0,53411 | – | – |
| Total corrigido | 178 | 501,14754 | – | – | – |

GL- Graus de liberdade

Os resultados apresentados na tabela 27 demonstram a significância estatística das diferenças encontradas nas médias dos resultados obtidos a diferentes temperaturas de tratamento e a diferentes concentrações de NaOH, como comprovam os valores de p inferiores ao nível de significância do teste ($\alpha=0,05$).

De seguida realizou-se o teste de Tukey para comparar duas a duas as diferenças das médias, com o objetivo de identificar aquelas que diferem significativamente entre si encontrando-se os dados obtidos para a comparação das diferentes temperaturas representados na tabela 28.

Tabela 28: Teste de Tukey- Índice de fibrilação vs Temperatura de tratamento

| Pares das Temperaturas | Dif médias | EPM | Valor q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|------------------------|------------|---------|----------|---------|----------|-----|---------|---------|
| 80 - 60 | 1,82881 | 0,13343 | 19,38329 | 0 | 0,05 | 1 | 1,51334 | 2,14428 |
| 100 - 60 | 2,19388 | 0,13399 | 23,15473 | 0 | 0,05 | 1 | 1,87708 | 2,51069 |
| 100 - 80 | 0,36507 | 0,13399 | 3,85305 | 0,01937 | 0,05 | 1 | 0,04827 | 0,68188 |

EPM - Erro padrão da média; LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Os resultados da tabela 28 demonstram a existência de diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos ensaios realizados às diferentes temperaturas, uma vez que os valores p são em todo os pares inferiores a 0,05, logo inferiores ao nível de significância do teste ($\alpha=0,05$).

Apresentam-se de seguida na tabela 29 os resultados obtidos no teste de Tukey para a comparação dos pares de médias do índice de fibrilação obtido às diferentes concentrações de NaOH testadas.

Tabela 29: Teste de Tukey – Índice de fibrilação vs Concentração de NaOH

| Pares da Concentração | Dif médias | EPM | Valor q | Prob | α | Sig | LIC | LSC |
|-----------------------|------------|---------|----------|----------|----------|-----|----------|---------|
| 50 - 40 | 0,84472 | 0,1887 | 6,33079 | 1,98E-04 | 0,05 | 1 | 0,30083 | 1,38861 |
| 60 - 40 | 1,02829 | 0,1887 | 7,70657 | 2,59E-06 | 0,05 | 1 | 0,4844 | 1,57218 |
| 60 - 50 | 0,18357 | 0,1887 | 1,37578 | 0,92596 | 0,05 | 0 | -0,36032 | 0,72746 |
| 70 - 40 | 2,03512 | 0,1887 | 15,25225 | 0 | 0,05 | 1 | 1,49123 | 2,57901 |
| 70 - 50 | 1,1904 | 0,1887 | 8,92146 | 4,37E-08 | 0,05 | 1 | 0,64651 | 1,73429 |
| 70 - 60 | 1,00683 | 0,1887 | 7,54568 | 4,44E-06 | 0,05 | 1 | 0,46293 | 1,55072 |
| 80 - 40 | 2,77908 | 0,19032 | 20,6506 | 0 | 0,05 | 1 | 2,23052 | 3,32764 |
| 80 - 50 | 1,93435 | 0,19032 | 14,37368 | 1,05E-09 | 0,05 | 1 | 1,38579 | 2,48291 |
| 80 - 60 | 1,75078 | 0,19032 | 13,00961 | 4,39E-09 | 0,05 | 1 | 1,20222 | 2,29934 |
| 80 - 70 | 0,74396 | 0,19032 | 5,52815 | 0,00183 | 0,05 | 1 | 0,1954 | 1,29252 |
| 90 - 40 | 3,36976 | 0,1887 | 25,25476 | 0 | 0,05 | 1 | 2,82587 | 3,91365 |
| 90 - 50 | 2,52504 | 0,1887 | 18,92397 | 0 | 0,05 | 1 | 1,98115 | 3,06893 |
| 90 - 60 | 2,34147 | 0,1887 | 17,54819 | 0 | 0,05 | 1 | 1,79758 | 2,88536 |
| 90 - 70 | 1,33464 | 0,1887 | 10,00251 | 4,88E-09 | 0,05 | 1 | 0,79075 | 1,87853 |
| 90 - 80 | 0,59069 | 0,19032 | 4,38923 | 0,02673 | 0,05 | 1 | 0,04213 | 1,13924 |

LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; EPM- Erro padrão da média; Sig – Significância (0 – Não significativo, 1 – Significativo)

Pela análise dos resultados obtidos é possível verificar que excetuando os tratamentos realizados a 50 e 60 g/L que não apresentam diferenças estatisticamente significativas entre si, todos os outros pares apresentam diferenças estatisticamente significativas entre as respectivas médias uma vez que o valor de zero não se encontra nos respectivos intervalos de confiança.

Comprovada a influência dos fatores temperatura de tratamento e concentrações de NaOH nos resultados obtidos na avaliação do índice de fibrilação, realizou-se de seguida uma análise de regressão linear múltipla para relacionar a variável dependente (índice de fibrilação) com as duas variáveis independentes que comprovadamente influenciam o seu resultado (temperatura de tratamento e concentração de NaOH).

Os resultados obtidos encontram-se representados nas tabelas 30 e 31.

Tabela 30: Regressão linear múltipla- Índice de fibrilação=f(Temperatura, concentração de NaOH)

| | Valor | Erro padrão | Valor t | Prob> t | 95% LIC | 95% LSC | MEIC |
|--|----------|-------------|----------|----------|---------|---------|---------|
| Interseção | -5,98487 | 0,38295 | -15,6282 | 0 | -6,7406 | -5,2291 | 0,75577 |
| Temperatura | 0,05538 | 0,00373 | 14,85027 | 0 | 0,04802 | 0,06274 | 0,00736 |
| Concentração | 0,06789 | 0,00356 | 19,07804 | 0 | 0,06087 | 0,07491 | 0,00702 |
| LIC – Limite inferior do intervalo de confiança; LSC – Limite superior do intervalo de confiança; MEIC- Margem de erro do intervalo de confiança | | | | | | | |

Tabela 31: Estatísticas da regressão linear múltipla do índice de fibrilação (razão de banho 1:50).

| | |
|--|------------------|
| Número de amostras | 179 |
| Graus de liberdade | 176 |
| Soma dos quadrados dos resíduos | 116,50031 |
| R | 0,87609 |
| R² | 0,76753 |
| R² ajustado | 0,76489 |

Obtendo-se o seguinte modelo de regressão linear múltipla:

$$IF = -5,985 + 0,0554 T + 0,0679 C \text{ onde IF= Índice de fibrilação, T=Temperatura (°C) e C=Concentração de NaOH (ml/L).}$$

De acordo com os resultados apresentados na tabela 30 pode-se afirmar que a concentração de NaOH utilizada no tratamento influencia mais fortemente o índice de fibrilação que o fator temperatura, uma vez que o seu declive é ligeiramente superior.

O modelo desenvolvido apresenta um fator de correlação R² de 0,768, o que significa que o mesmo pode explicar cerca de 77% da variância registada no índice de fibrilação.

A restante variância da variável dependente poderá dever-se a outros fatores não incluídos no modelo desenvolvido, nomeadamente o grau de fricção exercido sobre o material durante o tratamento que, como o comprovam os resultados anteriormente apresentados, exerce uma ação preponderante no grau de fibrilação obtido.

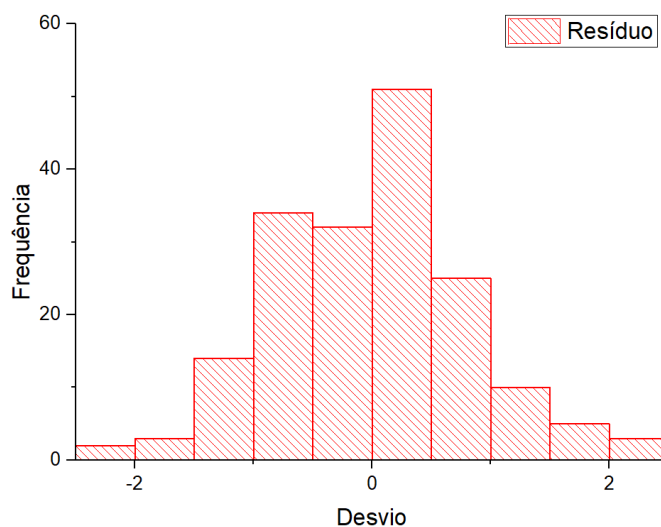


Figura 38: Histograma dos resíduos modelo de regressão múltipla índice de fibrilação=f (temperatura, concentração de NaOH)

Na figura 38 pode-se observar o histograma dos resíduos do modelo desenvolvido, verificando que o mesmo apresenta uma distribuição consistente com o de uma distribuição normal, cumprindo dessa forma um dos pressupostos para validação do modelo.

4.2.3 Cinética do grau de fibrilação

Para avaliar a evolução do índice de fibrilação ao longo do tempo de tratamento, realizou-se um novo conjunto de ensaios nas condições especificadas na tabela 32, avaliando para as temperaturas de 80 e 100 °C a velocidade de fibrilação.

Tabela 32: Condições usadas para o tratamento a 80 e 100 °C a diferentes tempos de tratamento

| Temperatura (°C) | Tempo de tratamento(min) | Concentração de NaOH 50% (ml/L) | Concentração de Sera Foam (g/L) | Número de esferas |
|------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 100 | 15 | 90 | 1,5 | 20 |
| | 30 | | | |
| | 45 | | | |
| | 60 | | | |
| | 75 | | | |
| | 90 | | | |
| 80 | 15 | | | |
| | 30 | | | |
| | 45 | | | |
| | 60 | | | |
| | 75 | | | |
| | 90 | | | |

Os resultados obtidos encontram-se representados na figura 39, onde são fornecidos os valores médios, máximos e mínimos, obtidos, bem como a mediana e o espaço interquartil para cada um dos tratamentos a temperaturas e tempos de tratamento diferentes.

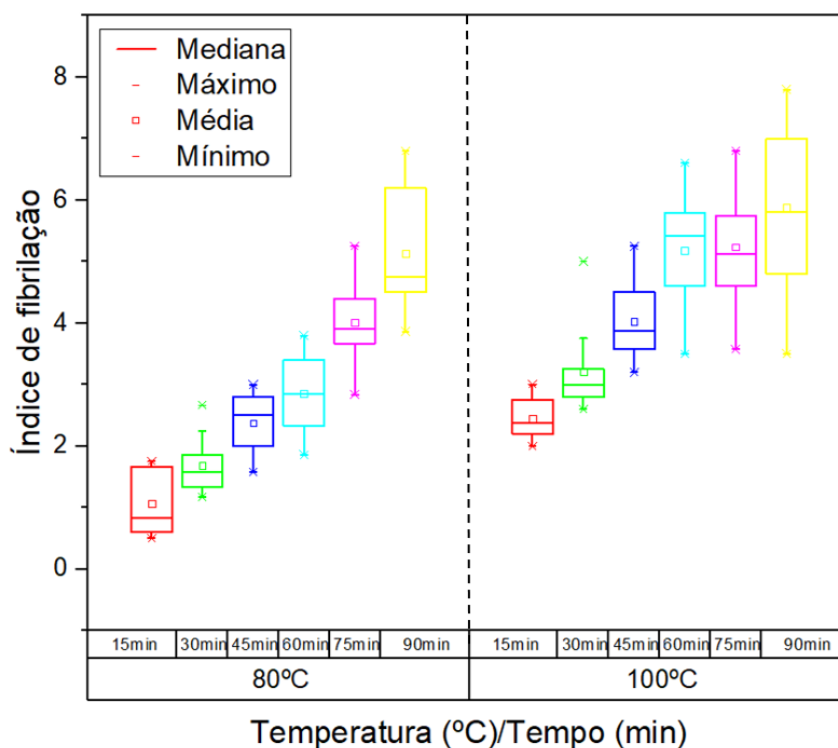


Figura 39: Boxplot dos valores obtidos na avaliação da cinética do índice de fibrilação

Através da análise dos resultados apresentados na figura 39 verifica-se que à medida que o tempo de tratamento avança o índice de fibrilação aumenta o que já seria de esperar, constatando-se ainda que para os mesmos tempos de tratamento o índice de fibrilação obtido à temperatura de 100 °C é sempre superior ao obtido à temperatura de 80 °C. Este facto evidencia que o aumento da temperatura de tratamento leva a um aumento da velocidade do processo de fibrilação.

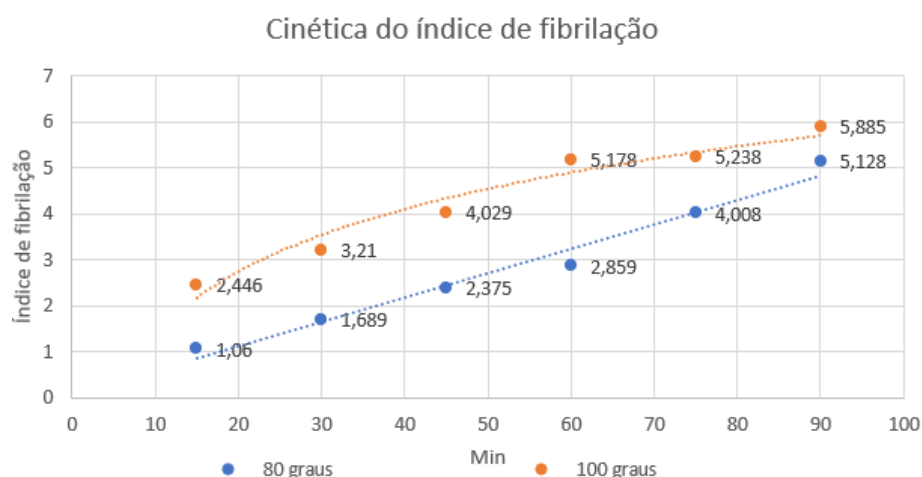


Figura 40: Cinética do índice de fibrilação.

Uma análise mais pormenorizada dos resultados apresentados na figura 40 permite ainda concluir que o índice de fibrilação obtido à temperatura de 100 °C tende a estabilizar a partir dos 60 minutos de tratamento, o mesmo não acontecendo no caso do tratamento realizado a 80 °C. Verifica-se ainda que o grau de fibrilação obtido à temperatura de 100°C após 60 minutos de tratamento é similar ao obtido à temperatura de 80 °C após 90 minutos de tratamento. Estes fatores parecem indiciar que aumentando a temperatura de tratamento é possível reduzir o tempo de processamento, sem que tal implique uma redução da eficácia do mesmo no que se refere ao grau de fibrilação obtido.

Para avaliar a existência de diferenças significativas entre os índices de fibrilação obtidos às duas temperaturas de tratamento testadas em função do tempo de tratamento, procedeu-se a uma análise da variância do índice de fibrilação, relacionando-a com o fator tempo de tratamento, repetindo a análise para o conjunto de ensaios realizados a 80 °C e para o conjunto de ensaios realizados a 100 °C.

Apresentam-se de seguida na tabela 33 os resultados obtidos para a análise da variância do índice de fibrilação à temperatura de 80 °C para os diferentes tempos de tratamento.

Tabela 33: Anova-Análise da variância do índice de fibrilação com 1 fator (Tempo de tratamento)

| | GL | Soma dos quadrados | Média quadrada | Valor de F | Valor de P |
|---------------|----|--------------------|----------------|------------|------------|
| Modelo | 5 | 113,05424 | 22,61085 | 50,70955 | 0 |
| Error | 54 | 24,07802 | 0,44589 | | |
| Total | 59 | 137,13226 | | | |

GL- graus de liberdade

Os resultados apresentados na tabela 33 demonstram a significância estatística das diferenças encontradas nas médias dos resultados obtidos a diferentes tempos de tratamento, como comprovam o valor de p inferior ao nível de significância do teste ($\alpha = 0,05$).

De seguida, efetuou-se o tratamento estatístico dos resultados utilizando o teste de Tukey, com o objetivo de identificar as médias que possam ter influência estatística nos resultados, ou seja, que tomadas duas a duas, diferem significativamente entre si. Os resultados obtidos encontram-se representados da figura 41.

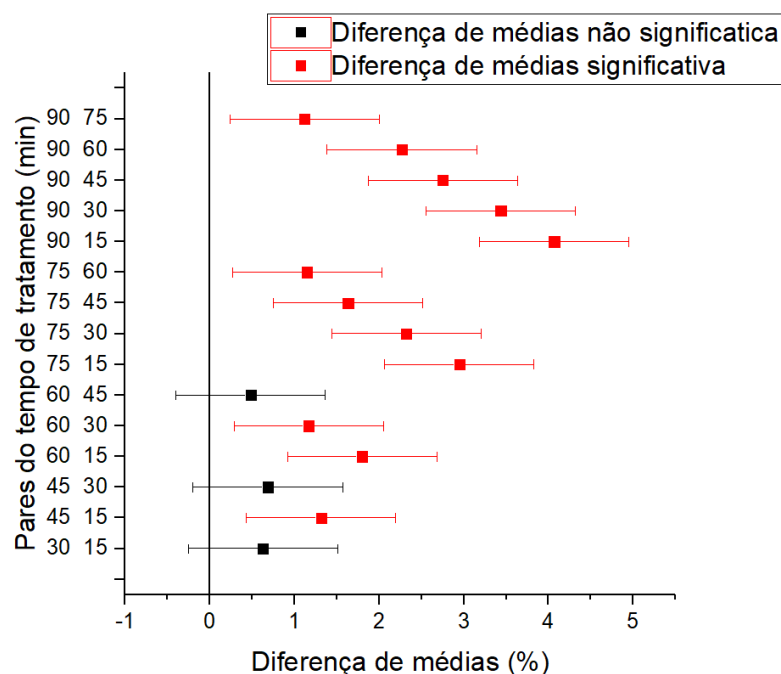


Figura 41: Teste de Tukey – Índice de fibrilação vs Tempo de tratamento

Pela análise dos resultados obtidos é possível verificar que a maioria dos pares apresenta diferenças estatisticamente significativas entre as respetivas médias. Verifica-se que os pares 90

60, 90 75 são estatisticamente diferentes o que prova que para atingir o índice de fibrilação máximo é necessário o tempo total de tratamento usado, ou seja, os 90 minutos.

Os resultados obtidos para a análise da variância do índice de fibrilação á temperatura de 100 °C para os diferentes tempos de tratamento, estão representados da tabela 34

Tabela 34: Anova-Análise da variância do índice de fibrilação com 1 fator (Tempo de tratamento)

| | GL | Soma dos quadrados | Média quadrada | Valor de F | Valor de P |
|---------------|----|--------------------|----------------|------------|------------|
| Modelo | 5 | 113,05424 | 22,61085 | 50,70955 | 0 |
| Erro | 54 | 24,07802 | 0,44589 | | |
| Total | 59 | 137,13226 | | | |

GL- graus de liberdade

Os resultados apresentados na tabela 34 demonstram a significância estatística das diferenças encontradas nas médias dos resultados obtidos a diferentes tempos de tratamento, como comprovam o valor de p inferior ao nível de significância do teste ($\alpha = 0,05$).

De seguida, efetuou-se o tratamento estatístico dos resultados utilizando o teste de Tukey, com o objetivo de identificar as médias que possam ter influência estatística nos resultados, ou seja, que tomadas duas a duas, diferem significativamente entre si, encontrando-se representado da figura 42.

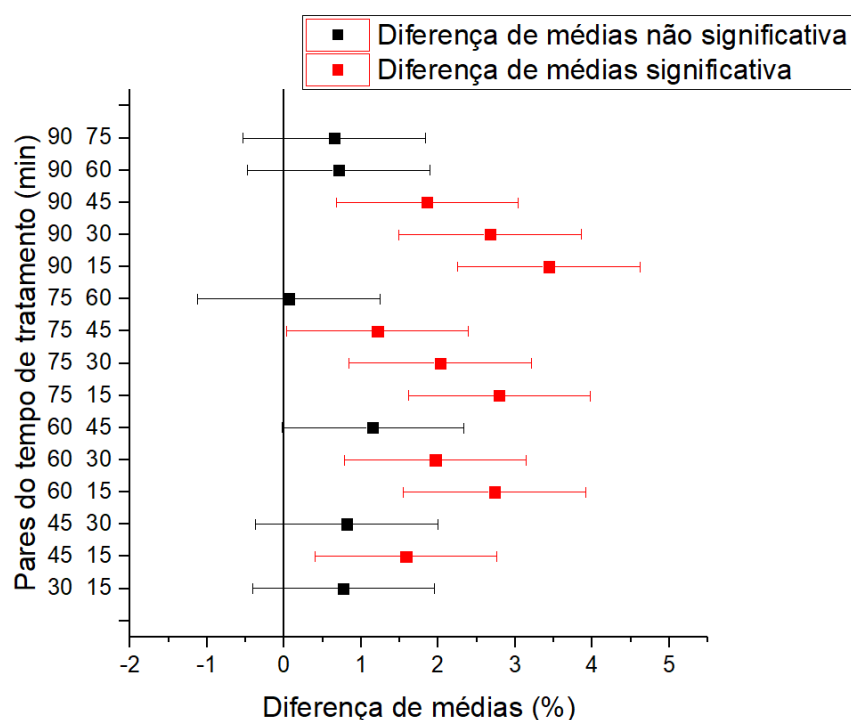


Figura 42: Teste de Tukey – Índice de fibrilação vs Tempo de tratamento

Pela análise dos resultados obtidos do teste de Tukey (figura 42), pode-se concluir que os pares 45 15, 60 15, 60 30, 75 15, 75 30, 75 45, 90 15, 90 30, 90 45 apresentam resultados médios significativamente diferentes entre si, enquanto que os pares 30 15, 45 30, 60 45, 75 60, 90 60, 90 75, apresentam o valor 0 no seu intervalo, logo não são significativamente diferentes.

Com os resultados obtidos anteriormente podemos comprovar que o tempo de tratamento pode ser reduzido com o aumento na temperatura, verificando que para o tratamento realizado á temperatura de 80°C atingir um índice de fibrilação elevado é necessário os 90 minutos do tratamento, ao contrário na temperatura de 100 °C que apenas precisa de 60 minutos para atingir um índice de fibrilação elevado.

5 Conclusão

Globalmente pode considerar-se que foram atingidos os objetivos inicialmente propostos, uma vez que foram obtidas informações imprescindíveis à otimização do processo de tratamento prévio das fibras de cupro, destinado a promover uma fibrilação, controlada das fibras sem comprometer em demasia as propriedades mecânicas do material melhorando em simultâneo o toque e o cair dos substratos, no mais curto espaço de tempo e utilizando a menor concentração possível de NaOH.

Numa primeira etapa do trabalho procurou-se avaliar a influência da concentração de NaOH e da temperatura de tratamento na degradação das propriedades mecânicas dos materiais, através da análise da perda de peso e da resistência à rutura dos materiais após o tratamento. Os resultados obtidos permitiram concluir que o aumento da temperatura de tratamento e da concentração de NaOH contribuíram para aumentar a perda de peso e para a diminuição da resistência à rutura dos materiais após o tratamento, como comprovam os módulos de regressão linear múltipla desenvolvidos. De realçar que em todos os modelos de regressão a variável independente que exerce uma ação mais intensa quer na degradação das propriedades mecânicas, quer no aumento da perda de peso é a temperatura de tratamento. Deve-se ainda realçar que os tratamentos realizados com 60 g/L de NaOH, à temperatura de 100 °C, conduzem a uma perda de peso e uma degradação da resistência à rutura superior às no tratamento com 90 g/L de NaOH à temperatura de 80 °C.

Os resultados obtidos permitiram ainda concluir que a velocidade do processo de fibrilação aumenta com o aumento da temperatura. Assim, é possível obter índices de fibrilação semelhantes aos obtidos após 90 minutos de tratamento com 90 g/L de NaOH, à temperatura de 80 °C, realizando o tratamento com a mesma concentração de NaOH, mas à temperatura de 100 °C, durante 60 minutos. Estes resultados demonstram que é possível reduzir os tempos de tratamento quando aumentamos a temperatura à qual se desenrola o processo. É, no entanto, necessário ter em atenção também o grau de degradação do material. Uma vez que as amostras utilizadas na avaliação da perda de peso e da resistência à rutura foram submetidas a tratamentos prolongados durante 360 minutos, no entanto seria importante verificar futuramente a relação existente entre o tempo de tratamento e o grau de degradação das propriedades mecânicas, para que de uma forma mais fundamentada se possa desenvolver um processo que permite obter o grau de

fibrilação pretendido, no mais curto espaço de tempo e com menor grau de degradação das propriedades mecânicas.

Foi possível verificar também que o aumento da temperatura de tratamento e da concentração de NaOH utilizada no mesmo estão inversamente relacionadas com o coeficiente de atrito e com o coeficiente de “drapé”, verificando-se que um incremento desses dois fatores conduz a melhoria do toque e do cair dos materiais tratados.

Um dos maiores problemas que a indústria enfrenta na realização destes tratamentos prende-se com os elevados tempos de processamento e com o desgaste provocado nas máquinas devido às elevadas concentrações de NaOH utilizadas. Com base nos resultados obtidos foi possível concluir que o tempo de tratamento pode ser reduzido se o mesmo for realizado a temperaturas mais elevadas. Acresce o facto de esse aumento de temperatura permitir também a obtenção do mesmo efeito de fibrilação a concentrações de NaOH mais reduzidas. Será, no entanto, necessário ter em atenção o efeito da alteração simultânea destes dois fatores nas propriedades mecânicas do material uma vez que o impacto de cada um neles nestas propriedades é diferenciado, exigindo por isso um estudo detalhado das condições específicas a utilizar, o qual poderá ser realizado a partir dos modelos de regressão que foram desenvolvidos.

Apesar dos bons resultados obtidos no âmbito deste estudo, seria importante que o processo desenvolvido fosse testado em ambiente industrial, para que se possa comprovar a sua aplicabilidade nesse contexto. Assim, seria interessante que no futuro se procedesse a esse estudo, avaliando a eventual necessidade de se proceder à introdução de outros tipos de ajustamentos.

Em trabalhos futuros, seria importante estudar novos reagentes que possam promover a fibrilação, que sejam menos agressivos para os equipamentos, e que permitam reduzir a carga poluente dos efluentes gerados no decorrer do tratamento.

Referências bibliográficas

- Bechtold, T. & Pham, T., 2019. Textile Chemistry. Em: 1 ed. Innsbruck: De Gruyter, pp. 158-203.
- Brito Júnior, C. A. R., R. Fleming, R., C. Pardini, L. & P. Alves, N., 2013. Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria. Polímeros, Volume 23, pp. 764-770.
- Chavan, R. & Patra, A., 2004. Development and processing of lyocell. Indian Journal of Fibre Textile Research, December, Volume 29, pp. 483-492.
- Coelho-Barros, E. A. et al., 2008. Métodos de estimação em regressão linear múltipla: aplicação a dados clínicos. Revista Colombiana de Estadística, 31(1), pp. 111-129.
- Cook, J., 1984. Handbook of Textile Fibres: Man made fibres. 5° ed. Watford: MERROW PUBLISHING CO.LTD.
- Corporation, Asahi Kasei, 2016. Asahi-kasei Bemberg Cupro fibre. [Online] Available at: <https://www.asahi-kasei.co.jp/fibers/en/bemberg/bemberg-world/feature.html> [Acedido em 23 Janeiro 2019].
- Hannan, M., Zakaria, M., Bhuiyan, A. & Khandaker, S., 2014. COMPARATIVE STUDY OF CHEMICALLY AND MECHANICALLY SINGED KNIT FABRIC. IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology, March, pp. 675-679.
- Hatch, K. L., 1993. Textile Science. Em: 1° ed. Tucson(Universidade of Arizona): West Publishing Company, pp. 32-57.
- Hong Ha, L., Trinh, N. N. & Cao Thi Hoai Thuy, 2017. EFFECT OF ALKALI TREATMENT ON TENSILE STRENGTH OF VISCOSE WOVEN FABRIC.
- Kauffman, G. B. & Karbassi, M., 1985. A Demonstration of the Cuprammonium Rayon Progress. Journal of Chemical Education.
- Klemm, D., Heublein, B. & Fink, H.-P., 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angewandte Chemie, p. 3358 – 3393.
- Kontturi, E., Tammelin, T. & Osterberg, M., 2006. Cellulose—model films and the fundamental approach. The Royal Society of Chemistry, pp. 1287-1304.
- Lewin, M., 2007. Handbook of fiber chemistry. Em: 3° ed. New York: CRC Press, pp. 667-773.
- Lima, M. et al., 2006. FRICTORQ, Tribómetro para Avaliação Objectiva de Superfícies Têxteis. Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões, Volume 13, pp. 105-114.
- Mak, C., Yuen, C., Ku, S. & Kan, C., 2006. Changes in surface morphology of Tencel during the fibrillation process. The Journal of The Textile Institute, 97(3), pp. 241-246.
- Mather, R. R. & Wardman, R. H., 2015. The Chemistry of textile fibres. Em: 2° ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, pp. 84-121.

- Murthy, S., 2016. Introduction to textile Fibres. Em: 1 ed. New Del hi: Woodhead Publishing India, pp. 6-68.
- Nakano, T., ed., 2018. Japanese Management in Evolution New Directions, Breaks, and Emerging Practices. Em: Abingdon: Routledge, pp. 125-148.
- Periyasany, A. P. & Khanum, R., 2011. Effect of fibrillation on pilling tendency of lyocell fiber. pp. 45-48.
- Pickard , L. J. & Harris, . M. E., 1999. Investigating the Cuprammonium Rayon Process in a High School Laboratory. Journal of Chemical Education, 76(11), pp. 1512-1513.
- Ragab , A., Fouda , A., El-Deeb , H. & Hemdan , A., 2017. A Simple Method for Measuring Fabric Drape Using Digital Image. Journal of Textile Science & Engineering, Volume 7.
- Reddy, N. & Yang, Y., 2015. Innovative Biofibers from Renewable Resources. Em: 1 ed. Lincoln: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 78-115.
- Ruan, D. et al., 2006. A Rapid Process for Producing Cellulose Multi-Filament Fibers from a NaOH/Thiourea Solvent System. Macromolecular Rapid Communications, July.pp. 1495-1500.
- Sharma, D. N., Sinnarkar, . P. A. & Antre, R. V., 2014. Preparation of Cuprammonium Biodegradable Rayon Fibers from Different Papers with Schweitzer's Solution.. Journal of Current Pharma Research, Volume 5, pp. 1382-1385.
- Sinclair, R., 2015. Textile and Fashion Materials design and tecnology. Em: T. T. Institute, ed. 1° ed. Oxford: Woodhead Publishing, pp. 8-35.
- Tiki, M., Amin, A. & Kanwal, A., 2010. Chemistry of optical brighteners and uses in textile industries. PTJ, pp. 42-43.
- Vigo, T. L., 1994. Textile Processing and properties: Preparation, Dyeing, Finishing and Performance. 1° ed. New Orleans: Elsevier.
- Woodings , C., 2001. Regenerated cellulose fibres. Em: W. P. Limited, ed. 1° ed. Cambridge: The Textile Institute, pp. 88-150.
- Zhang, W., Okubayashi, . S. & Becht, T., 2005. Fibrillation tendency of cellulosic fibers. Part 2: Effects of temperature. Cellulose, Volume 12, p. 275–279.
- Zhang, W., Okubayashi, S. & Bechtold, T., 2005. Fibrillation tendency of cellulosic fibers—Part 4. Effects of alkali pretreatment of various cellulosic fibers. pp. 427-433.
- Zhang, W., Okubayashi, S. O. & Bechtold, T., 2004. Fibrillation tendency of cellulosic fibers—part 3. Effects of alkali pretreatment of lyocell fiber. Carbohydrate Polymers, pp. 173-179.

Anexo 1- Ficha Técnica do ácido *Kemic Buffer Sab*



Campo de aplicação: Regulador de pH de lavagens e tingimentos

Características:

- Composição química: derivado de ácidos orgânicos
- Aspeto: Líquido incolor
- pH(10%): Aprox. 1.5-3.5
- Densidade (20°C): Aprox. 1.19 g/L
- Produto facilmente diluível em água

Propriedades e vantagens da aplicação:

O *KEMIC BUFFER SAB* é uma mistura de produtos que tem como função fornecer uma certa acidez para os banhos de tingimento e, ao mesmo tempo, atuar como um tampão durante todo o processo, seja no ponto de ebulição ou em alta temperatura.

Remove também os resíduos alcalinos presentes nas fibras, assegurando a neutralização mesmo após a secagem ou tratamento em altas temperaturas.

Aplicações:

A taxa de aplicação do *KEMIC BUFFER SAB* é em função da água de partida e do nível de acidez exigido. Como diretriz, damos os valores de pH do banho obtidos, da água corrigida para pH = 8,6 a várias temperaturas e após o processo de tingimento.

| Dosagem | pH inicial a 25 °C | 80°C | 100°C | Depois do tingimento a 130°C |
|----------|-----------------------|------|-------|------------------------------------|
| 0,3 ml/L | 4,6 | 4,4 | 4,3 | 4,5 |
| 0,4 ml/L | 4,0 | 3,8 | 3,8 | 3,9 |
| 0,5 ml/L | 3,8 | 3,6 | 3,6 | 3,7 |



Função: Antiespumante sem silicone e agente de desaeração

Propriedades

- Para pré-tratamento, tingimento, impressão e acabamentos
- Adequado para usar em jets
- Eficaz a pH 2 - 14
- Não dependente de temperaturas; pode ser usado na escala HT
- Boa capacidade de desaerar
- Melhora o tempo do processo
- Não sensível a temperaturas negativas

Características químicas: Emulsão de óleos com aditivos especiais

Aparência: Líquido branco

pH: 5 - 8 (1% em solução em água, 23 °C)

Densidade: 1.0 g/cm³ (23 °C)

Não iônico

Procedimento de diluição: O produto não deve ser adicionado aos banhos em forma concentrada.

Uma emulsão para stock de 10% deve ser composta da seguinte forma:

Coloque a quantidade necessária de *Sera Foam MEO* em um recipiente. Dilui-se com água (20 - 30 ° C), inicialmente em uma proporção de aproximadamente 1: 1, depois ajuste para o volume final. Mexa manualmente até obter uma emulsão homogênea. A temperatura da água utilizada para diluir o produto não deve exceder 30 ° C.

Prazo de validade: 1 ano em embalagens originais fechadas. O *Sera Foam M-EO* deve ser cuidadosamente agitado antes do uso, pois pode ocorrer separação de fases durante o armazenamento. O *Sera Foam M-EO* solidifica se exposto a temperaturas baixas.

No entanto, a eficácia do produto não é reduzida se for armazenado a temperaturas mais altas que a temperatura ambiente, ou se for agitada completamente antes do uso.

Aplicação:

O *Sera Foam M-EO* é especificamente adequado para uso em máquinas de tingimento a jato, mas também apresenta bom desempenho em todos os outros tipos de máquinas de tingimento.

Devido às suas boas propriedades de desaerar, o *Sera Foam M-EO* remove rapidamente o ar e a espuma das embalagens.

É aconselhável pré-executar o produto com os auxiliares por aproximadamente 3 minutos antes de adicionar os corantes. O *Sera Foam M-EO* é estável até 100,0 g / l de cloreto de sódio ou 100,0 g / l de sulfato de sódio. Se o sal não for diluído antes de ser adicionado ao banho, o *Sera Foam M-EO* não deve ser adicionado até que o sal se dissolva.

O *Sera Foam M-EO* é particularmente adequado para uso na produção de estampas africanas com o *Phthalogen Blue IBN*, por si só ou em misturas com sais rápidos e bases rápidas. Também é adequado para remover espumas de pastas contendo sais rápidos e bases rápidas para imprimir em algodão.

Quantidades exigidas:

Só é possível dar detalhes das adições exigidas para as várias aplicações, uma vez que dependem do tipo e quantidade da substância que provoca a formação de espuma.

- **Pré-tratamento**

- Limpeza, fervura e branqueamento :0,1-0,6 g/l sera foam M-EO

- **Tingimento**

- Tingimento a jato:0,1-1,0 g/l sera foam M-EO
- Tingimento do tapete: 0,1-0,6 g/l sera foam M-EO
- Tingimento contínuo :0,1-1,0 g/l sera foam M-EO

- **Impressão têxtil**

- 3,0-5,0 g Sera foam M-EO por kg de pasta impressão
- Sera foam M-EO é adicionado para imprimir pastas em forma concentrada.

- **Acabamento**

- Pós-tratamento e acabamento. Dependendo da composição do banho e da velocidade :0,05-0,5 g/l Sera Foam M-EO